MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-Zürich · E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER-Philadelphia · V. A. ALUISE-Delaware · W. G. BATT-Newark · O. BAUDISCH-La Jolla G. BECK-Bern · R. BELCHER-Birmingham · G. BERTRAND-Paris · J. H. DE BOER-Delft M. BOËTIUS-Dresden · E. R. CALEY-Columbus · G. CHARLOT-Paris · N. D. CHERONIS-Chicago · M. CEFOLA-New York · L. C. CRAIG-New York · W. R. CROWELL-Los Angeles · G. DENIGÈS-Bordeaux · C. DUVAL-Paris · A. ELEK-Los Angeles · H. v. EULER-Stockholm · J. F. FLAGG-Schenectady · H. A. FREDIANI-Rahway · M. F. FURTER-Nutley W. GEILMANN-Hannover · A. O. GETTLER-New York · J. GILLIS-Gent · G. GORBACH-Graz · H. HOLTER-Kopenhagen · E. W. D. HUFFMAN-Denver · A.-G. HYBINETTE-Skelleftehamn · G. INGRAM-Maidenhead · E. KAHANE-Paris · W. KIRSTEN-Uppsala J. A. KUCK-New York · A. LACOURT-Bruxelles · H. LEVIN-Beacon · K. LINDERSTRØM-LANG-Kopenhagen · J. MATTHEWS-Wolverton · W. C. McCRONE-Chicago · R. F. MILTON-London · R. H. MÜLLER-New York · J. B. NIEDERL-New York · C. J. VAN NIEUWENBURG-Delft · R. E. OESPER-Cincinnati · F. PAVELKA-Firenze · M. E. POZZI-ESCOT-Lima/Peru J. R. RACHELE-New York · J. B. RATHER-Brooklyn · C. J. RODDEN-New Brunswick L. ROSENTHALER-Istanbul · H. ROTH-Limburgerhof · J. B. SANDELL-Minnesota W. I. SASCHEK-Chicago · G.-M. SCHWAB-Athen · J. SENDROY-Bethesda · A. E. SOBEL-Brooklyn · A. STEYERMARK-Nutley · N. STRAFFORD-Manchester · D. D. VAN SLYKE-Upton · A. TISELIUS-Uppsala · A. L. THOMPSON-Montreal · J. UNTERZAUCHER-Leverkusen · W. A. WATERS-Oxford · P.-E. WENGER-Genève · P. W. WEST-Baton Rouge W. F. WHITMORE-Brooklyn · W. L. WILLARD-State College · C. L. WILSON-Belfast L. K. YANOWSKI-New York · J. H. YOE-Virginia · K. ZIEGLER-Mülheim/Ruhr W. ZIMMERMANN-Ludwigshafen/Rhein

HERAUSGEGEBEN VON

A. A. BENEDETTI-PICHLER NEW YORK · G. BLIX UPPSALA · F. FEIGL RIO DE JANEIRO · J. HEYROVSKÝ PRAHA

H. LIEB GRAZ · F. SCHNEIDER NEW YORK · R. STREBINGER WIEN

SCHRIFTLEITUNG

M. K. ZACHERL
WIEN

BAND XXXV, ERSTES HEFT

MIT 25 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 31. JANUAR 1950

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1950

Mikrochem.

XXXV. Band **Inhaltsverzeichnis** 1. Heft

Seite

An unsere Leser 1

Prodinger, W. Wilhelm Böttger 5

Ciusa, W. Über eine gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides 20

Ciusa, W. und **Maria Prato.** Die gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides 27

Mannelli, G. Die kolorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure 29

Malissa, H. Mikromethoden zur Gemäldeuntersuchung 34

Flaschka, H. Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. I. 56

Fischer, R. und **H. Goll.** Die Anwendung von Adsorptionsmitteln bei der toxikologischen Analyse 63

Zimmermann, W. Zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen 80

Kofler, L. und **A.** Zum mikroskopischen Nachweis von g-Strophanthin (Quabain) 83

Kainz, G. Beitrag zur Mikroacetylbestimmung 89

Lieb, H. und **W. Schöniger.** Über Methoden zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen 94

Niederl, J. B. and **C. H. McBeth.** Micro-Kjeldahl Determination without a Microbalance 98

Flaschka, H. Ein einfaches Gerät zur Aufrechterhaltung einer Kohlendioxydatmosphäre 102

Malowan, L. S. Quantitative Goldbestimmung mittels Morpholinoxalat 104

Buchbesprechungen 107

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 113

Abkürzungen 121

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-Zürich • E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER-Philadelphia • V. A. ALUISE-Delaware • W. G. BATT-Newark, Del. • G. BECK-Bern R. BELCHER-Birmingham • G. BERTRAND-Paris • J. H. DE BOER-Delft • M. BOETIUS-Dresden • E. R. CALEY-Columbus • M. CEFOLA-New York • G. CHARLOT-Paris N. D. CHERONIS-Chicago • CH. CIMERMAN-Haifa • L. C. CRAIG-New York • W. R. CROWELL-Los Angeles • G. DENIGES-Bordeaux • H. J. DEUTICKE-Göttingen • C. DUVAL-Paris A. ELEK-Los Angeles • H. v. EULER-Stockholm • J. F. FLAGG-Schenectady • H. A. FREDIANI-Rahway • M. F. FURTER-Nutley • W. GEILMANN-Hannover • A. O. GETTLER-New York J. GILLIS-Gent • E. GLEDITSCH-Blindern • G. GORBACH-Graz • H. HOLTER-Kopenhagen E. W. D. HUFFMAN-Denver • A.-G. HYBBINETTE-Skelleftehamn • G. INGRAM-Maidenhead • E. KAHANE-Paris • W. KIRSTEN-Uppsala • J. A. KUCK-New York A. LACOURT-Bruxelles • H. LEVIN-Beacon • K. LINDERSTRØM-LANG-Kopenhagen A. J. LLACER-Rosario • J. MATTHEWS-Wolverton • W. C. McCRONE-Chicago • J. A. MEANS-Brooklyn • R. F. MILTON-London • R. H. MÜLLER-New York • J. B. NIEDERL-New York C. J. VAN NIEUWENBURG-Delft • R. E. OESPER-Cincinnati • F. PAVELKA-Firenze M. E. POZZI-ESCOT-Lima/Peru • J. R. RACHELE-New York • J. B. RATHER-Brooklyn C. J. RODDEN-New Brunswick • L. ROSENTHALER-Istanbul • H. ROTH-Limburgerhof J. B. SANDELL-Minnesota • W. I. SASCHEK-Chicago • E. SCHULEK-Budapest • G.-M. SCHWAB-Athen • J. SENDROY-Bethesda • S. SIGGIA-Easton, Pa. • D. D. VAN SLYKE-Upton A. E. SOBEL-Brooklyn • J. A. SOZZI-Buenos Aires • A. STEYERMARK-Nutley N. STRAFFORD-Manchester • A. L. THOMPSON-Montreal • A. TISELIUS-Uppsala J. UNTERZAUCHER-Leverkusen • W. A. WATERS-Oxford • P.-E. WENGER-Genève P. W. WEST-Baton Rouge • H. H. WILLARD-Ann Arbor • M. L. WILLARD-State College C. L. WILSON-Belfast • L. K. YANOWSKI-New York • J. H. YOE-Virginia • K. ZIEGLER-Mülheim/Ruhr • W. ZIMMERMANN-Melbourne

HERAUSGEGEBEN VON

A. A. BENEDETTI-PICHLER NEW YORK · G. BLIX UPPSALA · F. FEIGL RIO DE JANEIRO · J. HEYROVSKÝ PRAHA

H. LIEB GRAZ · F. SCHNEIDER NEW YORK · R. STREBINGER WIEN

SCHRIFTLEITUNG

M. K. ZACHERL
WIEN

XXXV. BAND

MIT 148 ABBILDUNGEN

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1950

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 31. Januar 1950.)

Seite

An unsere Leser 1

Prodinger, W. Wilhelm Böttger 5

Ciusa, W. Über eine gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides 20

Ciusa, W. und **Maria Prato.** Die gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides. II 27

Mannelli, G. Die kolorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure 29

Malissa, H. Mikromethoden zur Gemäldeuntersuchung 34

Flaschka, H. Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. I. 56

Fischer, R. und **H. Goll.** Die Anwendung von Adsorptionsmitteln bei der toxikologischen Analyse 63

Zimmermann, W. Zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen 80

Kofler, L. und **A.** Zum mikroskopischen Nachweis von g-Strophanthin (Quabain) 83

Kainz, G. Beitrag zur Mikroacetylbestimmung 89

Lieb, H. und **W. Schöniger.** Über Methoden zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen 94

Niederl, J. B. and **C. H. McBeth.** Micro-Kjeldahl Determination without a Microbalance 98

Flaschka, H. Ein einfaches Gerät zur Aufrechterhaltung einer Kohlendioxydatmosphäre 102

Malowan, L. S. Quantitative Goldbestimmung mittels Morpholinoxalat 104

Buchbesprechungen 107

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 113

Abkürzungen 121

Zweites und drittes Heft.

(Abgeschlossen am 31. Mai 1950.)

Seite

Lieb, H. Zum Gedächtnis an Fritz Pregl, den Begründer der quantitativen organischen Mikroanalyse (1869—1930) 123

Benedetti-Pichler, A. A. Friedrich Emich 130

Niederl, J. B. and **Doris L. Clegg.** Kipp Generator for the Micro Dumas 132

Burke, S. S. Microdetermination of Nitrous Oxide in Gaseous Mixtures 135

Hynes, W. A., L. K. Yanowski and **J. E. Ransford.** Versene Used as a Spot Reagent for Gold 160

Rosenthaler, L. Kleine mikrochemische Mitteilungen 164

Beck, G. Oxydimetrische Titration mit Kalium-cupri-3-perjodat und Tellurat. Bestimmung von Zucker in Blut und Urin 169

Kirsten, W. A New Method for the Determination of Sulphur. (Preliminary Report.) 174

Steinitz, K. A Combined Potassium Iodide-Starch Reagent 176

Ballczo, H. und **J. Sinabell.** Eine neue Methode der Anreicherung und mikro-maßanalytischen Bestimmung des Lithiumions unter besonderer Berücksichtigung seines Vorkommens in Mineralwässern 178

Kainz, G. und **M. Pöhm.** Zur Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen 189

Morandat, Josette et C. Duval. Contribution à l'étude des caractères analytiques des chlorites 194

Lindner, J. Zur Reingewinnung von Substanzen durch Warmabsaugen. III. 205

Kirsten, W. Micro- and Semimicrodetermination of Carbon and Hydrogen 217

Erdos, J. Über einen Mikro-Gasreaktor 236

Draney, J. J., L. K. Yanowski and **M. Cefola.** A Study of Potassium Dicyanoguanidine as a Possible Analytical Reagent 238

Duval, C. Gravimétrie automatique en chimie minérale 242

Lacourt, A., J. Gillard et M. van der Walle. Séparation chromatographique sur Papier et Dosage absorptiométrique du Nickel et du Cobalt à l'échelle du gamma 262

Malissa, H. Über die Empfindlichkeit mikroanalytischer Reaktionen ... 266

Malissa, H. und **H. Spitzy.** Praktische Anwendung der Mikromethoden in der Gemäldeuntersuchung 302

Flaschka, H. und **H. Spitzy.** Die maßanalytische Bestimmung von Calcium mit Cerisulfat 306

Jansch, H. und **F. X. Mayer.** Zum Nachweis und zur Bestimmung von Thallium in Leichenteilen auf chemischem und spektralanalytischem Wege 310

Seite

Gottlieb, A. Zur Eisenbestimmung im Quarz 320

Hecht, F. und **A. Gottlieb.** Kolorimetrische Bestimmung von Mangan in Gläsern. I. Bestimmung mit Kaliumperjodat 329

Gottlieb, A. und **F. Hecht.** Kolorimetrische Bestimmung von Mangan in Gläsern. II. Bestimmung mit Formaldoxim 337

Ebert, L. und **A. Dirscherl.** Quantitative Mikroanalyse von Goldoleosolen 346

Tschamler, H. Eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Mikro-Schmelzpunktbestimmung unterhalb Zimmertemperatur 353

Hecht, F. und **M. Gerhold.** Die Bestimmung von Uran neben Phosphorsäure 359

Korkisch, F. E. und **Olga Rigele.** Mikrobestimmung des Urans und Bleis in Monaziten 365

Konecny, J. Nitrosophenolphthalin, (NP), a New Organic Reagent 384

Hecht, F. und **Gertrude Lamac-Brunner.** Mikrobestimmung von Gold als Metall 390

Lieb, H. und **W. Schöniger.** Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen 400

Lieb, H. und **W. Schöniger.** Zur Mikrobestimmung von Carbonylgruppen nach Strache-Falkenhausen 407

Buchbesprechungen 412

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 416

Abkürzungen 417

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 18. Oktober 1950.)

Feuer, I. Improvements in the Radioactive Electronic Microbalance 419

Thornton Jr., W. M. Verification of the Rider Indications on an Assay Balance 431

Cefola, M., W. S. Andrus, B. R. Miccioli and **L. K. Yanowski.** A Study of the Color Reaction of Iron with "TTA" 439

West, Ph. W. and **Louis J. Conrad.** Detection of Vanadium by Means of Spot Tests 443

Dupuis, Thérèse (née **Duval**). Le problème de la volatilité de l'anhydride molybdique 449

Kainz, G. Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschluß 466

Flaschka, H. Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. II. ... 473

Dupuis, Thérèse (née **Duval**). Sur la précipitation et le dosage du Béryllium à l'état d'oxyde 477

Seite

Deibner, L. Un nouveau procédé de submicrodosage iodométrique du Fer, son application aux substances minérales ou organiques et, en particulier, aux Vins, aux Moûts de Raisin et aux Jus de Fruits 488

Calzolari, C. Amperometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Dimethyldithiohydantoin und Kupferionen 516

Gottlieb, A. und **F. Hecht.** Kolorimetrische Bestimmung von Chrom in Gläsern 523

Barber, H. und **D. Ali.** Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol 542

Feigl, F. und **M. Steinhauser.** Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure in alkalischer Lösung.. 553

Farhan, F. Dosage des traces de magnésium dans l'aluminium par le Para-nitrobenzène-azo-α-naphtol (Magneson II) 560

Farhan, F. Dosage spectrographique du gallium dans l'aluminium 565

Kainz, G. Zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. (Vorläufige Mitteilung) 569

Buchbesprechungen 572

Abkürzungen 577

Autorenverzeichnis.

Ali, D. siehe *Barber, H.* S. 542.

Andrus, W. S. siehe *Cefola, M.* S. 439.

Ballczo, H. und *Sinabell, J.* Eine neue Methode der Anreicherung und der mikromaßanalytischen Bestimmung des Lithiumions unter besonderer Berücksichtigung seines Vorkommens in Mineralwässern. S. 178.

Barber, H. und *Ali, D.* Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol. S. 542.

Beck, G. Oxydimetrische Titration mit Kalium-cupri-3-perjodat und Tellurat. Bestimmung von Zucker in Blut und Urin. S. 169.

Benedetti-Pichler, A. A. Friedrich Emich. S. 130.

Burke, S. S. Microdetermination of Nitrous Oxide in Gaseous Mixtures. S. 135.

Calzolari, C. Amperometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Dimethyldithiohydantoin und Kupferionen. S. 516.

Cefola, M., Andrus, W. S., Miccioli, B. R. and *Yanowski, L. K.* A Study of the Color Reaction of Iron with "TTA". S. 439.

Cefola, M. siehe *Draney, J. J.* S. 238.

Ciusa, W. Über eine gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides. S. 20.

Ciusa, W. und *Prato, Maria.* Die gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides. II. S. 27.

Clegg, Doris L. siehe *Niederl, J. B.* S. 132.

Conrad, L. J. siehe *West, Ph. W.* S. 443.

Deibner, L. Un nouveau procédé de submicrodosage iodométrique du Fer, son application aux substances minérales ou organiques et, en particulier, aux Vins, aux Moûts de Raisin et aux Jus de Fruits. S. 488.

Dirscherl, A. siehe *Ebert, L.* S. 346.

Draney, J. J., Yanowski, L. K. and *Cefola, M.* A Study of Potassium Dicyanoguanidine as a Possible Analytical Reagent. S. 238.

Dupuis, Thérèse (née Duval). Le problème de la volatilité de l'anhydride molybdique. S. 449.

Dupuis, Thérèse (née Duval). Sur la précipitation et le dosage du Béryllium à l'état d'oxyde. S. 477.

Duval, C. Gravimétrie automatique en chimie minérale. S. 242.

Duval, C. siehe *Morandat, Josette.* S. 194.

Ebert, L. und *Dirscherl, A.* Quantitative Mikroanalyse von Goldoleosolen. S. 346.

Erdos, J. Über einen Mikro-Gasreaktor. S. 236.

Farhan, F. Dosage des traces de magnésium dans l'aluminium par le Para-nitrobenzène-azo-α-naphtol (Magneson II). S. 560.

Farhan, F. Dosage spectrographique du gallium dans l'aluminium. S. 565.

Feigl, F. und *Steinhauser, M.* Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure in alkalischer Lösung. S. 553.

Feuer, I. Improvements in the Radioactive Electronic Microbalance. S. 419.

Fischer, R. und *Goll, H.* Die Anwendung von Adsorptionsmitteln bei der toxikologischen Analyse. S. 63.

Flaschka, H. Ein einfaches Gerät zur Aufrechterhaltung einer Kohlendioxydatmosphäre. S. 102.

Flaschka, H. Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. I. S. 56.

Flaschka, H. Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. II. S. 473.

Flaschka, H. und *Spitzy, H.* Die maßanalytische Bestimmung von Calcium mit Cerisulfat. S. 306.

Gerhold, M. siehe *Hecht, F.* S. 359.

Gillard, J. siehe *Lacourt, A.* S. 262.

Goll, H. siehe *Fischer, R.* S. 63.

Gottlieb, A. Zur Eisenbestimmung im Quarz. S. 320.

Gottlieb, A. siehe *Hecht, F.* S. 329.

Gottlieb, A. und *Hecht, F.* Kolorimetrische Bestimmung von Chrom in Gläsern. S. 523.

Gottlieb, A. und *Hecht, F.* Kolorimetrische Bestimmung von Mangan in Gläsern. II. Bestimmung mit Formaldoxim. S. 337.

Hecht, F. siehe *Gottlieb, A.* S. 337, 523.

Hecht, F. und *Gottlieb, A.* Kolorimetrische Bestimmung von Mangan in Gläsern. I. Bestimmung mit Kaliumperjodat. S. 329.

Hecht, F. und *Lamac-Brunner, Gertrude.* Mikrobestimmung von Gold als Metall. S. 390.

Hecht, F. und *Gerhold, M.* Die Bestimmung von Uran neben Phosphorsäure. S. 359.

Hynes, W. A., Yanowski, L. K. and *Ransford, J. E.* Versene Used as a Spot Reagent for Gold. S. 160.

Jansch, H. und *Mayer, F. X.* Zum Nachweis und zur Bestimmung von Thallium in Leichenteilen auf chemischem und spektralanalytischem Wege. S. 310.

Kainz, G. Beitrag zur Mikroacetylbestimmung. S. 89.

Kainz, G. Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschluß. S. 466.

Kainz, G. Zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (Vorläufige Mitteilung). S. 569.

Kainz, G. und *Pöhm, M.* Zur Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen. S. 189.

Kirsten, W. A New Method for the Determination of Sulphur (Preliminary Report). S. 174.

Kirsten, W. Micro- and Semimicrodetermination of Carbon and Hydrogen. S. 217.

Kofler, L. und *A.* Zum mikroskopischen Nachweis von g-Strophantin (Quabain). S. 83.

Konecny, J. Nitrosophenolphthalin, (NP), a New Organic Reagent. S. 384.

Korkisch, F. E. und *Rigele, Olga.* Mikrobestimmung des Urans und Bleis in Monaziten. S. 365.

Lacourt, A., Gillard, J. et *van der Walle, M.* Séparation chromatographique sur papier et dosage absorptiométrique du Nickel et du Cobalt à l'échelle du gamma. S. 262.

Lamac-Brunner, Gertrude siehe *Hecht, F.* S. 390.

Lieb, H. Zum Gedächtnis an Fritz Pregl, den Begründer der quantitativen organischen Mikroanalyse (1869—1930). S. 123.

Lieb, H. und *Schöniger, W.* Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen. S. 400.

Lieb, H. und *Schöniger, W.* Über Methoden zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. S. 94.

Lieb, H. und *Schöniger, W.* Zur Mikrobestimmung von Carbonylgruppen nach Strache-Falkenhausen. S. 407.

Lindner, J. Zur Reingewinnung von Substanzen durch Warmabsaugen. III. S. 205.

Malissa, H. Mikromethoden zur Gemäldeuntersuchung. S. 34.

Malissa, H. Über die Empfindlichkeit mikroanalytischer Reaktionen. S. 266.
Malissa, H. und *Spitzy, H.* Praktische Anwendung der Mikromethoden in der Gemäldeuntersuchung. S. 302.
Malowan, L. S. Quantitative Goldbestimmung mittels Morpholinoxalat. S. 104.
Mannelli, G. Die kolorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure. S. 29.
Mayer, F. X. siehe *Jansch, H.* S. 310.
McBeth, C. H. siehe *Niederl, J. B.* S. 98.
Miccioli, Bruno R. siehe *Cefola, M.* S. 439.
Morandat, Josette et *Duval, C.* Contribution à l'étude des caractères analytiques des chlorites. S. 194.
Niederl, J. B. and *McBeth, C. H.* Micro-Kjeldahl Determination without a Micro-Balance. S. 98.
Niederl, J. B. and *Clegg, Doris L.* Kipp Generator for the Micro-Dumas. S. 132.
Pöhm, M. siehe *Kainz, G.* S. 189.
Prato, Maria siehe *Ciusa, W.* S. 27.
Prodinger, W. Wihelm Böttger. S. 5.
Ransford, J. E. siehe *Hynes, W. A.* S. 160.
Rigele, Olga siehe *Korkisch, F. E.* S. 365.
Rosenthaler, L. Kleine mikrochemische Mitteilungen. S. 164.
Schöniger, W. siehe *Lieb, H.* S. 94, 400, 407.
Sinabell, J. siehe *Ballczo, H.* S. 178.
Spitzy, H. siehe *Flaschka, H.* S. 306.
Spitzy, H. siehe *Malissa, H.* S. 302.
Steinhauser, M. siehe *Feigl, F.* S. 553.
Steinitz, K. A Combined Potassium Iodide-Starch Reagent. S. 176.
Thornton, Jr. W. M. Verification of the Rider Indications on an Assay Balance. S. 431.
Tschamler, H. Eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Mikro-Schmelzpunktbestimmung unterhalb der Zimmertemperatur. S. 353.
van der Walle, M. siehe *Lacourt, A.* S. 262.
West, Ph. W. and *Conrad, Louis J.* Detection of Vanadium by Means of Spot Tests. S. 443.
Yanowski, L. K. siehe *Cefola, M.* S. 439.
Yanowski, L. K. siehe *Draney, J. J.* S. 238.
Yanowski, L. K. siehe *Hynes, W. A.* S. 160.
Zimmermann, W. Zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen. S. 80.

An unsere Leser!

Mit dem 35. Band tritt die Zeitschrift „MIKROCHEMIE VEREINIGT MIT MIKROCHIMICA ACTA" in eine neue Epoche ihres Erscheinens. Unmittelbar nach dem Ende des letzten Krieges lag die Aufgabe vor uns, die Zeitschrift nach völliger Einstellung des Erscheinens wieder zu erwecken und zunächst in kleinem Rahmen zu veröffentlichen. Unter Berücksichtigung der vielfachen Hemmnisse des wissenschaftlichen Verkehrs hat eine relativ kleine Gruppe von Herausgebern diese Aufgabe mit der klaren Absicht unternommen, nach Maßgabe sich bietender Möglichkeiten wiederum ein

Organ internationaler wissenschaftlicher Publikation

zu schaffen. Eingehender Meinungsaustausch ließ uns zu der Überzeugung kommen, es sei nunmehr an der Zeit, diesem Bestreben auch allgemein kenntlichen Ausdruck zu verleihen. Die Herren

A. A. Benedetti-Pichler (New York), *G. Blix* (Uppsala), *F. Feigl* (Rio de Janeiro), *J. Heyrovský* (Praha), *H. Lieb* (Graz), *F. Schneider* (New York), *R. Strebinger* (Wien)

haben sich zu einem gegenüber den bisherigen Verhältnissen bedeutend erweiterten Herausgeber-Konsortium zusammengefunden und zahlreiche Forscher aus allen Teilen der Welt erklärten ihre Bereitschaft, als ständige Mitarbeiter der Zeitschrift deren wissenschaftlichem Niveau zu dienen. Ihre namentliche Anführung auf dem Titelblatt soll von der gemeinsamen Absicht zeugen, durch die Mitarbeit an unserer Zeitschrift der mikrochemischen Wissenschaft den besten Dienst zu erweisen und deren Gedeihen auf vorteilhafteste Weise zu fördern.

Schriftleitung und Verlag rechnen es sich zur Ehre an, der Fortführung österreichischer mikrochemischer Tradition nunmehr wiederum auf internationaler Basis ihr besonderes Bemühen zuzuwenden.

Wien, im Januar 1950.

Springer-Verlag.

M. K. Zacherl,
Schriftleiter.

To Our Readers!

The appearance of the thirty fifth volume of "MIKROCHEMIE VEREINIGT MIT MIKROCHIMICA ACTA" will mark the beginning of a new phase in the life of the journal. At the close of the war our immediate task was to revive the publication of the journal which had been suspended completely in the last days of the conflict. Due to the restrictions in communications a relatively small group had to perform this task but it was with the sincere hope and expectation that the time would come when the journal would once more resume its status of an

international scientific publication.

We believe that this time has arrived and recognition of this status should be made by enlargement of the associate editorial staff and a listing of collaborators in the pages of the journal. Messrs.

A. A. Benedetti-Pichler (New York), *G. Blix* (Uppsala), *F. Feigl* (Rio de Janeiro), *J. Heyrovský* (Praha), *H. Lieb* (Graz), *F. Schneider* (New York) and *R. Strebinger* (Wien)

have consented to serve on the editorial board and numerous scientists from all parts of the world have expressed their readiness to aid the journal as active collaborators. The listing of their names on the title page will serve as a symbol of their desire to work together to further the interests of microchemistry in every way.

Editor and publisher consider it an honor to be able to continue Austrian microchemical tradition on an international scale.

Vienna, January 1950. *M. K. Zacherl*, Vienna.
Editor.

Springer-Verlag, Vienna.

A nos lecteurs!

Avec le volume nº 35 le journal «MIKROCHEMIE VEREINIGT MIT MIKROCHIMICA ACTA» atteind une nouvelle époque de sa publication. Immédiatement après la fin de la dernière guerre nous nous sommes vus confrontés par le devoir de ressusciter un journal dont la publication avait complètement cessé et de le faire paraître tout d'abord dans un cadre modeste. Tenant compte des obstructions multiple dans les rapports scientifiques une groupe d'éditeurs relativement petite, s'est posée cette tâche avec la conception nette de récréer en mesure des possibilités présentes

un organe de publication scientifique international.

Un échange profond d'opinions nous donna la conviction que le moment était venu de prêter à cette intention une expression marquante. MM.

A. A. Benedetti-Pichler (New York), *G. Blix* (Uppsala), *F. Feigl* (Rio de Janeiro), *J. Heyrovský* (Prague), *H. Lieb* (Graz), *F. Schneider* (New York) et *R. Strebinger* (Vienne)

ont formé une union d'éditeurs bien plus agrandit qu'elle ne l'était jusqu'à présent, et un grand nombre de savants de toutes les parties du monde ont consenti de vaquer en qualité de collaborateurs permanents de ce journal à son niveau scientifique. La publication de leurs noms sur le frontispice veut démontrer leur intention commune de prêter meilleur service possible à la science de la microchimie en collaborant avec notre journal et d'aider à son succès de la manière la plus efficace.

La rédaction et l'édition se font un point d'honneur de s'appliquer tout spécialement à poursuivre la tradition autrichienne de la microchimie sur une base internationale reconquise.

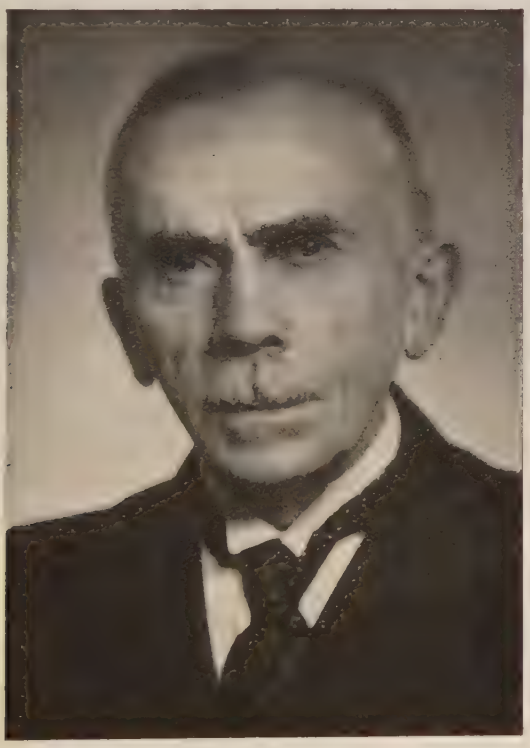
Vienne, en janvier 1950. *M. K. Zacherl*, Vienne.
Rédacteur.

Springer-Verlag, Vienne.

Wilhelm Böttger.

(2. Oktober 1871 bis 23. Oktober 1949.)

In den frühen Morgenstunden des 23. Oktober 1949 verschied in Hannover der emeritierte ordentliche Honorarprofessor für analytische



W. Böttger

Chemie an der Universität Leipzig, Dr. *Wilhelm Böttger*. Mit ihm verliert die analytische Chemie einen Forscher von überragender Bedeutung,

dessen Lebensarbeit der exakten theoretischen Begründung der analytischen Methoden gewidmet war.

Hervorgegangen aus der *Ostwald*schen Schule, hat er stets besonderen Wert auf die Anwendung physikalischer Methoden gelegt, darüber hinaus hat er entscheidenden Anteil an der physikalisch-chemischen Fundierung der analytischen Chemie, die er bewußt aus der Sphäre der bloßen Laborantenfertigkeit in die einer wissenschaftlichen Disziplin heben wollte.

Wenn heute die analytische Chemie neben anderen Forschungsrichtungen als völlig gleichberechtigte Wissenschaft dasteht, so ist es hauptsächlich sein Verdienst. Seine Bemühungen fanden bei den engeren Fachkollegen lebhaften Anklang und seine mit beispielgebender Exaktheit durchgeführten Arbeiten verschafften ihm eine Autorität, die ihn als „das Gewissen der analytischen Chemie" erscheinen ließen.

Wilhelm Böttger wurde als Sohn des Tuchfabrikanten Hermann Böttger am 2. Oktober 1871 zu Leisnig (Sachsen) geboren. Nachdem er Ostern 1887 die Realschule seiner Vaterstadt absolviert hatte, ergriff er, um seinen naturwissenschaftlichen Neigungen trotz etwas beengter häuslicher Verhältnisse nachgehen zu können, den Apothekerberuf und begann seine praktische Ausbildung in Chemnitz. Anschließend war er in Berlin und Charlottenburg tätig. Von April 1892 bis September 1893 arbeitete er in der Schweiz, anfänglich in Chur, dann in Le Locle und Nyon.

Böttger hat die praktische Tätigkeit in der Apotheke bzw. im Apothekenlaboratorium als gediegene Grundlage für ein späteres erfolgreiches naturwissenschaftliches Studium sehr hoch eingeschätzt und es ist für diese Einstellung bezeichnend, daß er auch seinen Sohn, der die Medizin zum Fachstudium gewählt hatte, bewog, einige Semester am Institut für Pharmazie der Universität Leipzig zu arbeiten.

Von Nyon kehrte *Böttger* im Oktober 1893 nach Deutschland zurück, wo er an der Universität Leipzig mit dem Studium der Pharmazie begann. Die pharmazeutische Staatsprüfung legte er unter den Professoren *Böhm*, *Ostwald*, *Pfeffer*, *Wiedemann* und *Wislicenus* im Mai 1895 mit dem Prädikat „sehr gut" ab.

In Leipzig war damals eine chemisch hochbewegte Zeit, hatte doch *Ostwald* im Jahre 1887 die erste deutsche Professur für die noch in den Anfängen stehende physikalische Chemie angenommen und das II. chemische Institut in der Brüderstraße mit regstem wissenschaftlichem Leben erfüllt. Das I. chemische Institut in der Liebigstraße hatte im Jahre 1883 nach dem Tode *Hermann Kolbes* der temperamentvolle *Johannes Wislicenus* übernommen, der die damals noch junge Stereochemie tatkräftigst förderte.

Schon zu Beginn seiner Studien fühlte sich *Böttger* von der physikalischen Chemie und namentlich von der Elektrochemie besonders angezogen und so ist es selbstverständlich, daß er im Mai 1897 das

Studium der Chemie am *Ostwald*schen Institut begann. Dort waren u. a. *W. Nernst*, *Sv. Arrhenius* und *G. Tamann* als Assistenten tätig, die analytische Chemie vertrat *Julius Wagner*.

Die pharmazeutische Chemie war damals dem physikalisch-chemischen Institut angegliedert, als Assistent wirkte von 1891 bis 1897 *Theodor Paul*, der auch *Böttgers* Erstlingsarbeit angeregt hatte. Auf Grund der Untersuchung „Anwendung des Elektrometers beim Titrieren von Säuren und Basen"[1] und der „summa cum laude" bestandenen Prüfung wurde *Böttger* am 25. September 1897 in Leipzig zum Dr. phil. promoviert.

Im Sommersemester 1897 ging er nach Göttingen als Assistent am chemischen Laboratorium der Universität, dessen Direktor damals *O. Wallach* war.

Die Göttinger Zeit wurde durch die Ableistung der Militärpflicht am Garnisonslazarett Leipzig (Oktober 1897 bis September 1898) unterbrochen. Das Wintersemester 1898/99 verbrachte er wieder in Göttingen.

Die Göttinger Zeit stellte an *Böttger* große Anforderungen, war ihm doch der gesamte analytische und anorganische Praktikumsunterricht anvertraut. Zu eigenen Arbeiten hat er durch die vielfachen dienstlichen Verpflichtungen kaum Zeit gefunden. Vielleicht war auch der Organiker *Wallach* analytisch-anorganischen Problemen gegenüber etwas zurückhaltend, wie ja zur damaligen Zeit die Erfolge der organischen Chemie die chemische Forschung beherrschten. Trotzdem trugen diese Jahre reiche wissenschaftliche Früchte, da die im Praktikumsunterricht gewonnenen Erfahrungen zu theoretischen Erörterungen vieler Probleme anregten. Aus dem Bestreben, die Erkenntnisse der physikalischen Chemie auch dem Pharmazeuten zu vermitteln, entsprang die Arbeit „Elektrolytische-hydrolytische Dissoziation in Lösungen"[2], in der in übersichtlicher Form alle diesbezüglichen Methoden erörtert werden.

In einer zweiten Arbeit[3], die denselben Titel wie die Doktorarbeit trägt, wird das Problem der elektrometrischen Titration in äußerst prägnanter Form gekennzeichnet und besonders auf die Vorteile des neuen Verfahrens für den Apotheker hingewiesen. Besonders betont wird, daß der Gesamtverlauf der Titrationskurven in einer gewissen Beziehung zur Dissoziationskonstante der betreffenden Körper steht, eine Feststellung, die uns heute fast trivial anmutet, die aber um die Jahrhundertwende noch Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion war. Daher war es auch besonders bedeutungsvoll, daß die von *Arrhenius* eingeführte Auffassung des Wassers als Elektrolyt eine neue Stütze fand, denn *Böttger* konnte zeigen, daß sich die auf diese Theorie gegründeten Rechnungen der Erfahrung anschließen. Auch die *Ostwald*sche Theorie der Gasketten erhielt durch die erwähnten Versuche eine Bestätigung.

Diese Arbeit bildet die Grundlage der heute allgemein bekannten und verwendeten potentiometrischen Maßanalyse. Die Weiterentwicklung

und die Leistungsfähigkeit dieses Gebietes hat er im Jahre 1936 zusammenfassend dargestellt[4].

Im Sommersemester 1899 ging *Böttger* als Assistent nach Leipzig an das Weihnachten 1897 eröffnete neue *Ostwald*sche Institut in der Linnéstraße.

Die in Göttingen und Leipzig gesammelten Unterrichtserfahrungen fanden ihren Niederschlag in seinem „Lehrbuch der qualitativen Analyse auf Grund der Lehre von den Ionen"[5], in dem er als erster in konsequenter Weise die Ionentheorie in den Mittelpunkt der Betrachtungen stellte.

In einer kleineren Arbeit „Über die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat"[6] wurde eine zuverlässige Fällungsvorschrift gegeben.

Inzwischen hatte *Böttger* (Ostern 1901) nachträglich die Reifeprüfung am Realgymnasium in Leipzig abgelegt und so sämtliche Vorbedingungen für die akademische Laufbahn erfüllt.

Mit *A. Kötz* untersuchte er die Reaktion zwischen Chloralhydrat und Alkali[7]. Er konnte dabei feststellen, daß die Reaktion bei überwiegender Anfangskonzentration des Alkalis einen bimolekularen Charakter, dagegen bei Überschuß von Chloralhydrat einen monomolekularen Charakter annimmt. Dieses Verhalten läßt sich so deuten, daß die Reaktion mit OH′-ion nicht nur das unveränderte Chloralhydrat, sondern auch das gleichfalls entstehende Chloralhydrat-ion (Chloralhydrat ist eine schwache Säure) betrifft. Das Chloralhydrat kann nach dem Schema $CCl_3 . CO_2H'_2 =$ $= CHCl_3 + HCO'_2$ — also monomolekular — zerfallen.

Die quantitative Überprüfung ist sehr erschwert, da bei Überschuß von Chloralhydrat noch eine Nebenreaktion in Erscheinung tritt:

$$CCl_3 . CO_2H_3 + OH' = CCl_2(OH)CO_2H_3 + Cl'.$$

Für diesen Verlauf der Nebenreaktion spricht auch die Tatsache, daß aus wäßrigen Chloralhydratlösungen bei Berührung mit Platinmohr freiwillig Cl^-- und H^+-ionen gebildet werden.

Qualitativ ist eine Beschleunigung der Hydrolyse durch Platin besonders deutlich auch bei Chloroform nachzuweisen. Wie weit es sich dabei um eine gleichzeitig stattfindende Cl-Substitution durch Wasserstoff, der durch Pt aktiviert wäre, handelt, ließ sich nicht feststellen.

Im Dezember 1903 habilitierte sich *Böttger* auf Grund der Habilitationsschrift „Löslichkeitsstudien an schwerlöslichen Stoffen"[8] und erwarb die venia legendi für analytische und physikalische Chemie.

In dieser ausführlichen Arbeit wird die Wichtigkeit der Kenntnis der Löslichkeit schwerlöslicher Körper für die analytische und physikalische Chemie eingehend diskutiert. Zur Ermittlung der Löslichkeit bediente sich *Böttger* ausschließlich der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens bei 20°, da nur diese Methode eine schnelle Messung des

zeitlichen Verlaufes der Sättigung erlaubt. Zur Durchführung war es notwendig, die Widerstandsgefäße nach *Kohlrausch* so zu modifizieren, daß eine schnelle Füllung, sicherer Verschluß und schnelles Absetzen der Bodenkörper gewährleistet ist. Mit Ausnahme von Bleisulfat und Bleioxyd war ein deutlicher Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit nicht zu bemerken.

Die an den Thallohalogeniden erhaltenen Löslichkeiten benützte er, um die quantitative Trennung von Jodiden und Chloriden bzw. von Bromiden und Chloriden durch Thallosulfat theoretisch zu diskutieren. Das Ergebnis stimmt mit der Erfahrung, daß die Trennung nur im Falle der Jodide und Chloride durchführbar ist, befriedigend überein.

Mit der Untersuchung ähnlicher Systeme hatte sich schon seit 1890 *A. A. Noyes* beschäftigt und es war deshalb naheliegend, daß *Böttger* um Beurlaubung von seinen Leipziger Verpflichtungen nachsuchte, um als Research Associate am Institute of Technology in Boston, USA., unter Professor *A. A. Noyes* arbeiten zu können. Dieser Urlaub wurde auch gewährt und so verbrachte er von Oktober 1904 bis September 1905 ein an wissenschaftlichen Anregungen und interessanten Einblicken in das amerikanische Hochschulwesen reiches Jahr in Boston. Seine in Amerika gewonnenen Eindrücke verarbeitete er in dem Buch „Amerikanisches Hochschulwesen"[9].

In Fortsetzung der Habilitationsschrift bestimmte *Böttger* in der Arbeit „Löslichkeitsstudien an schwer löslichen Stoffen, II. Mitteilung"[10] die Löslichkeiten von AgCl, AgBr und AgCNS bei 100°, wobei er sich mit Vorteil der von *A. A. Noyes* und *Coolidge*[11] beschriebenen, mit Pt gefütterten Bombe bediente. Die aus den gemessenen Leitfähigkeiten berechneten Löslichkeiten betragen, in Gramm/Liter bei 100° für AgCl $21{,}8 \times 10^{-3}$, für AgCNS $6{,}4 \times 10^{-3}$ und für AgBr $3{,}7 \times 10^{-3}$. Aus diesen Zahlen geht klar hervor, daß es bedenklich ist, Niederschläge von AgCl mit heißem Wasser auszuwaschen, wie es viele analytische Lehrbücher empfahlen.

Im Zusammenhang mit den Löslichkeitsstudien steht auch eine mit *W. Pollatz* veröffentlichte Arbeit „Über die quantitative Bestimmbarkeit des Bleis als Bleioxalat"[12]. Dabei wurde die Löslichkeit des Bleioxalates durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei 25° zu 0,0025 g/Liter, durch Verdampfen und Überführen in Sulfat zu 0,0018 g/Liter bestimmt. Die Untersuchung der Löslichkeit des Bleioxalates in verschiedenen Lösungsmitteln führte u. a. zur interessanten Feststellung, daß 0,5 n Essigsäure kaum reichlicher löst als Wasser. Die lösende Wirkung von Ammoniak kann durch Zugabe von soviel Essigsäure, daß deren Normalität etwa 0,5 beträgt, fast gänzlich ausgeschaltet werden. Durch Einhalten der genau festgelegten Fällungsbedingungen läßt sich die Abweichung vom theoretischen Wert auf einige Promille herabdrücken.

Besonders bemerkenswert ist die Feststellung, daß Bleioxalat als Ursubstanz in der Oxydimetrie verwendet werden kann, wenn dafür gesorgt wird, daß bei der Fällung und Reinigung durch Zusatz von Essigsäure keine basischen Salze entstehen.

Inzwischen war eine zweite Auflage des Lehrbuches der qualitativen Analyse notwendig geworden, die in umgearbeiteter und stark erweiterter Auflage im Jahre 1908 ebenfalls bei *Engelmann* in Leipzig erschien.

Im Jahre 1900 war eine ausführliche Arbeit mit *Kerp* und *Iggena* „Zur Kenntnis der Amalgame“[13] erschienen, die eine Ergänzung durch die „Studie über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode“[14] erfuhr.

Eine ausführliche Bearbeitung widmete er auch der „Prüfung auf Chloride in Gegenwart von komplexen Cyaniden und anderen Halogeniden“[15]. Die vielfache Beschäftigung mit Problemen der Elektrolyse führte zur Konstruktuion eines Trockenschrankes für Netzelektroden[16], der ausführlich beschrieben wurde.

In der zum 60. Geburtstag von *O. Wallach* von der Redaktion der „Annalen“ herausgegebenen *Wallach*-Festschrift ist *Böttger* mit einem bemerkenswerten Beitrag „Kriterien für die Beurteilung der Empfindlichkeit bei Fällungsreaktionen“[17]. Es wird darin auseinandergesetzt, daß die aus der Löslichkeit bzw. dem Löslichkeitsprodukt gezogenen Schlüsse auf die Empfindlichkeit eines Reagens, das mit dem nachzuweisenden Ion eine schwerlösliche Verbindung gibt, nicht ausreichend sind, da die Empfindlichkeit durch die Sichtbarkeit weitgehend modifiziert wird.

Ein weiteres interessantes Ergebnis ist die Feststellung, daß für die Sichtbarkeit ein Optimum der Teilchengröße zu bestehen scheint.

Die Arbeit ist durch ihren Gegenstand typisch für die Behandlung, die *Böttger* mikrochemischen Reaktionen angedeihen ließ, die er ständig im Praktikum z. B. zur Reinheitsprüfung von Niederschlägen heranzog.

Ebenfalls aus der praktischen Beschäftigung mit qualitativer Analyse hervorgegangen ist eine mit *Th. Babenkoff* veröffentlichte Arbeit über die „Zersetzung von Karbonaten durch Erhitzen mit Natriummetaphosphat“[18], in der festgestellt wird, daß die Zersetzung von Karbonaten mit Metaphosphatglas viel rascher erfolgt, als durch geschmolzenen Borax. Daher wird das Phosphatglas besonders zum Aufschluß schwer zersetzbarer Karbonate empfohlen.

Versuche, die Quecksilberkonzentration einer gesättigten Kalomellösung zu bestimmen, machten die Bestimmung kleiner Mengen von Quecksilbersalzen in starker Verdünnung notwendig. Mit *Heinze* wurde festgestellt[19], daß Diphenylcarbazid ein geeignetes Reagens für diesen Zweck ist. Das entstehende blauviolette Quecksilbercarbazon läßt sich durch Aluminiumsulfat in Gegenwart von Petroläther ausflocken und auf einem Asbestfilter sammeln. Nach Zerstörung des organischen Kom-

plexes in einer Cariusbombe wird das Quecksilber elektrolytisch bestimmt. Es wird aber auch auf die Möglichkeit hingewiesen, das gefärbte Quecksilbercarbazon spektralphotometrisch zu bestimmen.

Für eine gesättigte Kalomel-Lösung wurde ein Quecksilbergehalt von 1,56 mg pro Liter gefunden.

Das Interesse an den Problemen der Elektroanalyse führt zur Entwicklung eines Elektrolysierstativs für Schnellelektrolyse[20]. Gleichzeitig befaßte sich *Böttger* mit Versuchen zur elektroanalytischen Bestimmung der Anionen[21]. Die Bestimmung der Nitrate läßt sich durch Reduktion der Lösung an Kupferkathoden und Titration des gebildeten Ammoniaks durchführen. Allerdings stellte er fest, daß bei dieser Methode mit einem unvermeidlichen Stickstoffverlust gerechnet werden muß, da stets Hydroxylamin gebildet wird, das sich spontan zersetzt. Kompensieren läßt sich dieser Fehler durch Anwendung von Äthylorange bei der Titration des Ammoniaks, da dieser Indikator erst auf eine höhere H^+-Ionenkonzentration anspricht.

Im Jahre 1910 wurde *Böttger* zum außerordentlichen Professor an der Universität Leipzig ernannt. In dieser Eigenschaft war er Abteilungsvorstand am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig, dessen Direktor nach dem im Jahre 1906 erfolgten Rücktritt *Wi. Ostwalds* vom Lehramte nunmehr *M. Le Blanc* war.

Neben den erwähnten Untersuchungen über die verschiedensten Probleme der analytischen Chemie war aber das Interesse bzw. die als dringend empfundene Allgemeinbetrachtung der wissenschaftlichen Weiterentwicklung die Veranlassung zu der Monographie: Stand und Wege der analytischen Chemie[22].

Die Bearbeitung analytischer Probleme ließ oft den Blick für das Wesentliche, die klare Zielsetzung, vermissen und diesem Mißstand verdankt der Vortrag über „Ziele und Organisation der Forschung auf dem Gebiete der analytischen Chemie“[23] seine Entstehung.

Böttgers ständige Aufmerksamkeit galt namentlich auch der Richtigkeit der verwendeten Titrierlösungen, die nicht überall mit der gebotenen Sorgfalt und Ausschaltung aller Fehlerquellen bereitet werden. Um speziell dem praktisch tätigen Analytiker die Verwendung einwandfreier Maßlösungen zu gewährleisten, schuf er in Zusammenarbeit mit der Firma *J. D. Riedel-E. de Haën* die heute wohl allen Analytikern bekannten Fixanallösungen, worüber er in einem ausführlichen Aufsatz: „Die Fixanalmethode und ihre Bedeutung für die chemische Analytik“[24] berichtete. Neben Angaben über die Sicherheit des garantierten Gehaltes der einzelnen Fixanalröhren wird hier besonders auf die Indikatorkorrektur in der Acidimetrie hingewiesen. In diesem Zusammenhang möchte ich auf die bemerkenswerte Arbeit: „Beseitigung des Indikatorfehlers bei Titrationen“[25] hinweisen, da darin ausgedehnte Versuche beschrieben

sind, deren Ergebnis es gestattet, eine alkalimetrische Titration tatsächlich als Präzisionsmethode auszuführen.

Die Fixanalsubstanzen fanden nicht überall eine günstige Aufnahme, es wurden prinzipielle Bedenken geäußert, aber auch Vorwürfe wegen Ungenauigkeit erhoben[26].

Zur Entkräftung dieser Vorwürfe werden verschiedene Bestimmungen nachgeprüft, wobei sich des öfteren herausstellte, daß die fehlerhaften Bestimmungen auf nicht sachgemäße Bereitung der Fixanallösungen zurückzuführen waren. Demgemäß werden immer wieder genau präzisierte Vorschriften über die sachgemäße Herstellung von Normallösungen aus Fixanalampullen gegeben[27]. Heute sind die seinerzeit geäußerten Bedenken als unzutreffend überholt: die ständige Fabrikationskontrolle, die *Böttger* besonders nach 1938 als Treuhänder für Fixanalsubstanzen durchführte, gab jedem Analytiker die Gewißheit, daß er bei Verwendung der mit *Böttgers* Namenzug versehenen Ampullen und bei peinlicher Befolgung der von ihm ausgearbeiteten Bereitungsvorschrift Maßlösungen verwende, deren Titer sehr oft genauer war, als die betreffende Bestimmung es erforderte.

Unter *Böttgers* zielbewußter Leitung hat die *J. D. Riedel-E. de Haën-A.-G.* in der Folgezeit nicht nur Fixanalsubstanzen für die gebräuchlichsten Normallösungen entwickelt, *Böttger* ging noch einen Schritt weiter und entwickelte Fixanallösungen zur Herstellung von Lösungen bekannten Gehaltes (z. B. Kupfersulfat, Antimon-III-chlorid u. ä.), außerdem war es sein Bestreben, auch neue Reagenzien in höchster Reinheit herzustellen. Die dazu entwickelten Prüfverfahren sind Präzisionsmethoden, die auf physikalisch-chemischer Grundlage aufgebaut sind und die in manchen Fällen Gehalte von Verunreinigungen anzeigen, die weit unter der geforderten Minimalgrenze liegen. Ein kurzes Übersichtsreferat[28] enthält Angaben über Herstellung reinster Chemikalien, Beseitigung und Fernhaltung von Verunreinigungen, Prüfung und Anforderungen.

Das ständige Interesse an einer gediegenen Ausbildung der Pharmazeuten wird besonders dadurch bekundet, daß er die Redaktion der 13. Auflage des „Schlickum" übernahm[29]

Im Jahre 1920 ergingen an *Böttger* zwei ehrenvolle Berufungen, eine auf den Lehrstuhl für analytische und anorganische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag und die zweite zum Leiter der chemischen Abteilung am Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem. Er hat beide Berufungen abgelehnt und ist dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig treu geblieben. 1921 wurde er zum planmäßigen a. o. Professor der analytischen Chemie an der Universität Leipzig ernannt, 1922 folgte die Ernennung zum ordentlichen Honorarprofessor ebendort.

Ein weiteres Untersuchungsgebiet ist durch die Arbeiten über die Jodometrie gegeben. Mit *Kurt Böttger* veröffentlichte er „Kritische Beiträge zu einigen jodometrischen Bestimmungen". Die I. Mitteilung[30] befaßt sich mit dem Überwert des Kaliumbichromats bei der Einstellung von Thiosulfat. Es wurden die durch Bestimmung mit Kaliumpermanganat, Kaliumbromat und Kaliumjodat in 0,1 n-Lösung gefundenen „Faktoren" einer zirka 0,1 n-Natriumthiosulfat-Lösung mit denen verglichen, die durch Bestimmung mit zwei besonders reinen Kaliumbichromatpräparaten erhalten wurden. Dabei ließ sich feststellen, daß im Falle des Kaliumbichromats unter den gegebenen Bedingungen ein Mehrverbrauch an Thiosulfatlösung zu beobachten ist, der gegenüber den anderen Oxydationsmitteln etwas über $3^0/_{00}$ beträgt. Dieser Überwert ist durch möglichst vollständigen Luftabschluß zu vermeiden.

Die weitere Prüfung ergab, daß die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Jodwasserstoffsäure durch Cr(III)-Salze katalysiert wird. *G. Bruhns* hatte seinerzeit davon abweichende Beobachtungen veröffentlicht[31], über deren Gründe sich keine exakten Aussagen ergaben. *Kolthoff*[32] hatte angeblich die Vermeidung des Überwertes durch 15 Minuten währendes Stehenlassen vor der Titration erreicht, was aber von *Böttger* für Reaktionsgemische, deren Säurekonzentration nicht unter 15 ml 5-n auf 100 ml beträgt, nicht bestätigt werden konnte. Im Gegenteil wird der Mehrwert des Kaliumbichromats um so größer, je länger das Reaktionsgemisch vor der Titration stehen bleibt. Dies ist auch verständlich, denn die Nebenreaktion muß bei längerem Stehen um so stärker zur Geltung kommen und daher größere Fehler bedingen.

Böttger konnte ferner nachweisen, daß die Umsetzung zwischen $K_2Cr_2O_7$, KJ, HCl und $Na_2S_2O_3$ über die intermediäre Bildung von J_2 unter Umständen einen recht verwickelten Verlauf nehmen kann, und daß das Auftreten der Überwerte beim Bichromat nicht nur auf das Mitwirken des Luftsauerstoffs zurückzuführen, sondern auch auf verschiedene andere Weise deutbar ist. Aus den geschilderten Versuchsergebnissen folgt mit aller Deutlichkeit, daß das Kaliumbichromat als Urtitersubstanz nicht das Vertrauen verdient, das ihm öfters entgegengebracht wird.

Auf diese Arbeit erwiderte *G. Bruhns* mit einer „Richtigstellung"[33], die *Böttger* mit einer polemischen „Erwiderung auf die ‚Richtgstellung' des Herrn Dr. G. Bruhns zu unserer Mitteilung über den Überwert des Bichromats"[34] beantwortete.

In der II. Mitteilung[35] wird die jodometrische Arsenatbestimmung nachgeprüft und für die jodometrische Bestimmung von Bleiarsenat eine genaue Vorschrift gegeben.

Auf die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und sauren Jodidlösungen wird nochmals in der III. Mitteilung[36] eingegangen und gezeigt, daß

die Oxydation des J'-ions durch die Luft bei Verwendung luftfreier Lösungen vermieden werden kann.

Zu dieser Arbeit nahm *H. Ditz*[37] Stellung, was *Böttger* zur „Bemerkung zu der Abhandlung über die Reaktion zwischen Luftsauerstoff und stark sauren Jodidlösungen usw. von Hugo Ditz“[38] veranlaßte.

Die IV. Mitteilung[39] befaßt sich mit der jodometrischen Eisen-(III)-salzbestimmung nach dem D. A. B. Anschließend wird der Einfluß eines Kupfersalzzusatzes bei der jodometrischen Eisen-(III)-salzbestimmung, die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat und das Chloramin als Jodersatz in der Jodometrie besprochen.

Die jodometrischen Arbeiten werden noch durch zwei Anwendungsmöglichkeiten aus der pharmazeutischen Praxis ergänzt, die „Gehaltsbestimmung des Liquor Kalii arsenicosi und die Fixanalmethode“[40] und die Untersuchung „Über die Bestimmung des Phosphorgehalts von ‚Phosphor solutus‘ nach D. A. B. 6.“[41].

An weiteren maßanalytischen Arbeiten ist noch die Mitteilung „Über die Titration von Silber- und Halogenionen mit organischen Farbindikatoren“[42] zu nennen, welche die Ergebnisse von *Fajans*, *Hassel* und *Wolff*[43] bestätigt.

Zur Potentiometrie liegen noch zwei Veröffentlichungen vor: „Beitrag zur potentiometrischen Silber- und Halogentitration mit indifferenten Elektroden“[44] und eine ausführliche Arbeit „Über die Deutung der Vorgänge bei der potentiometrischen Titration nach der Dead-Stop-Methode von *Foulk* und *Bawden*“[45], die einen Beitrag zur Klärung des elektromotorischen Verhaltens unangreifbarer Metalle darstellt.

Auf die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode wird in einer ausführlichen Arbeit neuerdings eingegangen[46].

Mit *L. v. Szebellédy* veröffentlichte er eine längere „Studie über die Verwendbarkeit der Antimonelektrode“[47].

Auf dem Gebiet der Elektroanalyse ist *Böttger* vielfach um die Ausführung von elektrolytischen Trennungen durch Begrenzung der Badspannung bemüht gewesen.

Die Vielzahl der Arbeiten über Elektroanalyse und Potentiometrische Maßanalyse hier im einzelnen aufzuführen erübrigt sich, da wir aus *Böttgers* Feder selbst die ausführlichen Beiträge über „Elektroanalyse“ und „Potentiometrische Maßanalyse“ in Band III des von ihm unter Mitwirkung zahlreicher namhafter Fachgenossen herausgegebenen Werkes „Physikalische Methoden der analytischen Chemie“[48] besitzen.

Wie sehr *Böttger* noch bis in die letzte Zeit daran interessiert war, beweist am besten ein diesbezüglicher Passus aus seinem letzten, an mich gerichteten Brief vom 26 Mai 1949: „Von mir wird demnächst ein Band der ‚Physikalischen Methoden‘ mit einem Umfang von etwa 600 Seiten erscheinen, für welchen ich einen Beitrag von etwa 250 Seiten

über ‚Elektroanalyse' verfaßt habe. Es war eine außerordentlich mühsame Arbeit, in den Kriegsjahren das erforderliche Material zu einem übersichtlichen Ganzen zusammenzufassen und die Drucklegung hat etwa zwei Jahre in Anspruch genommen, weil das Hin- und Hersenden der Korrekturen mit enormen Zeitverlusten verbunden gewesen ist."

Böttgers besonderes Interesse an den Problemen der qualitativen Analyse geht aus vielen Arbeiten hervor. Mit *K. Druschke*[49] berichtet er über einige Beispiele von induzierten Fällungen, die Prüfung auf Natrium mit Kaliumpyroantimoniat läßt sich nach einer mit *Johannes Piater* entwickelten Methode sehr gut mikrochemisch durchführen[50].

Eine ausführliche Bearbeitung widmet er den Empfindlichkeitsstudien an chemischen Reaktionen[51].

Zum Schluß soll noch betont sein, daß sein richtunggebendes Werk, dem er bald den Titel: „Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung" gab, sieben Auflagen erlebte, ein Beweis seiner Bedeutung. *Böttgers* literarische Tätigkeit war überaus mannigfach, er war Mitarbeiter am *Landolt-Börnstein*, am Handwörterbuch der Naturwissenschaften (I. und II. Auflage) und an *Lunge-Berl*, „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden".

Ein besonderes Verdienst hat er sich seit 1932 nach dem Tod des Begründers *B. Margosches* als Herausgeber der bekannten Sammlung „Die Chemische Analyse" erworben.

Ich darf hier vielleicht in dankbarer Würdigung meine persönlichen Eindrücke schildern, die ich durch meine Mitarbeit an der Sammlung gewinnen konnte und die mir noch heute, nach mehr als zehn Jahren, lebhaft im Gedächtnis sind.

Es war immer ein Gewinn, mit *Böttger* über wissenschaftliche Arbeiten zu sprechen, sein hohes Verantwortungegefühl ließ ihn nicht ruhen, bis eine Reaktion oder eine Vorschrift nach allen Seiten hin beleuchtet war. Er hat an der Formulierung ständig mitgearbeitet und seine reiche Erfahrung jederzeit zur Verfügung gestellt. Freilich war es oft nicht leicht, seine Zufriedenheit zu erreichen, doch niemals hatte man das Gefühl, daß er sachliche Einwände gegen seine Vorschläge nicht gelten ließe. Fand ein ihm übersandter Druckbogen seine Zustimmung, dann konnte man sicher sein, daß er nicht nur sachlich, sondern auch sprachlich einwandfrei war. Die fachliche Zusammenarbeit wurde sehr bald zu einer persönlichen Freundschaft, die ihn regen Anteil an den persönlichen Geschicken nehmen ließ.

Böttgers Tätigkeit als akademischer Lehrer ist gekennzeichnet durch den wissenschaftlichen Ernst, den er seinen Schülern zu vermitteln wußte. Seit 1901 war er als Sekretär des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an Deutschen Hochschulen tätig, ein Amt, das ihn ständig mit pädagogischen und organisatorischen Fragen in Berührung brachte.

Die gleiche Fürsorge, die er dem wissenschaftlichen Leben der Studenten entgegenbrachte, erstreckte sich auch auf die wirtschaftliche Seite. Es ist daher nicht verwunderlich, daß er von 1926 bis 1934 Berater und Mitarbeiter der Studenten-Wirtschaftshilfe war. Diese Tätigkeit hat ihn auch in dieser Beziehung mit seinem Schüler Dr. *Hans Pieper*, derzeit Knapsack/Köln, in enge Beziehung gebracht.

Der akademische Senat der Universität Leipzig hat *Böttgers* Wirken anerkannt durch die 1926 erfolgte Ernennung zum Mitglied des Senates.

Wie schon erwähnt, war *Böttger* eifrigst bemüht, die wissenschaftliche Ausbildung der Pharmazeuten zu fördern. Er hat die Mühe nicht gescheut, wöchentlich zweimal von der Linnéstraße zur Brüderstraße zu gehen, wo er den analytisch arbeitenden Pharmazeuten ein Privatissimum über Maßanalyse hielt. Sein Unterricht war da weniger eine Vorlesung, als ein wissenschaftliches Colloquium mit jüngeren Kollegen. Im Wintersemester 1935/36 hatte ich Gelegenheit, ihm dabei zu assistieren und seine klare Vortragsweise kennen zu lernen. Durch ständig eingestreute Fragen wußte er die Mitarbeit seiner Hörer anzuregen und es konnte bei solchen Anlässen dazu kommen, daß auch ferner liegende Gebiete diskutiert wurden, wenn sich die Notwendigkeit ergab, unklare Vorstellungen zu berichtigen.

Aus diesem Grund war dieses Privatissimum bei den Studenten auch sehr beliebt, wußten sie doch, daß ihnen mannigfache Anregungen erwuchsen.

Böttgers Tätigkeit als Forscher fand in der Wahl zum Mitglied der Kaiserlich-Deutschen Akademie der Naturforscher „Leopoldina", Halle, 1932 ihre gebührende Anerkennung.

Bei seinem Abschied von Leipzig ernannte ihn die Chemische Gesellschaft Leipzig zu ihrem Ehrenmitglied.

Die „Union Internationale de Chimie" wählte ihn zum Mitglied der von ihr eingesetzten „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien", wo er mit *C. J. van Nieuwenburg*-Delft, *F. Feigl*-Wien, *A. S. Komarovsky*-Odessa, *N. Strafford*-Manchester in engstem wissenschaftlichen Kontakt an der Herausgabe der „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse"* tätig war.

Im „Verein Deutscher Chemiker" war *Böttger* durch mehrere Jahre Vorsitzender der Fachgruppe für analytische Chemie. Sein Wirken in der Fachgruppe wird noch manchen Kollegen von der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien, 1931, in bester Erinnerung sein.

Leider kam es in späterer Zeit zu Meinungsverschiedenheiten zwischen *Böttger* und dem Großen Rat des Vereins Deutscher Chemiker, was ihn veranlaßte, sich von der Tätigkeit im Rahmen der Fachgruppe zurückzuziehen.

* Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft.

Da die Vorgeschichte symptomatisch für die Einschätzung der analytischen Chemie durch anerkannte Forscher auf anderen Gebieten ist, möchte ich sie hier ausführlicher erwähnen, wie sie mir *Böttger* einmal erzählt hat.

Bei einer Besprechung des „Großen Rates" kam es auch dazu, daß *Böttger* seinen Standpunkt zu der behandelten Frage eingehend mit den Erfordernissen und Belangen der analytischen Chemie begründete; vom Vorsitzenden, einem bekannten Anorganiker, wurde ihm geantwortet: „Analytische Chemie? Ach, Sie meinen wohl die Schwefelwasserstoffchemie!"

Auf solcher Basis ließen sich die aufgetretenen Meinungsverschiedenheiten natürlich nicht bereinigen und daher zog *Böttger* den für ihn einzig möglichen Schluß, auf eine weitere Mitarbeit unter solchen Umständen zu verzichten.

Als ihn aber im Herbst des Jahres 1949 Prof. *Mahr*-Marburg/Lahn bat, sich am Wiederaufbau der Fachgruppe mit seinen langjährigen Erfahrungen zu beteiligen, sagte er trotz seines hohen Alters zu. Leider war es ihm nicht mehr vergönnt, diesen Wiederaufbau zu erleben.

Böttgers wissenschaftliche Tätigkeit brachte ihn auch mit führenden Analytikern und Mikrochemikern in enge Verbindung, und ich möchte hier besonders erwähnen, daß ihn mit *Friedrich Emich* freundschaftliche Beziehungen verbanden, die in der wissenschaftlichen Würdigung *Emichs* anläßlich seines 70. Geburtstages ihren beredten Ausdruck fanden[52].

Böttgers Verdienste um die wissenschaftlichen Grundlagen und die Entwicklung der analytischen Chemie wurden von den engeren Fachgenossen des In- und Auslandes dankbar anerkannt und es ist daher nicht verwunderlich, daß ihm anläßlich seines 60. und noch mehr seines 70. Geburtstages Beweise der Wertschätzung und Verehrung von seinen Freunden und Schülern dargebracht wurden. In der Reihe der Gratulanten war auch die „Mikrochemie" vertreten[53].

Besonders der 70. Geburtstag war Veranlassung zu einer eindrucksvollen Ehrung. Trotz der durch den Krieg verursachten Schwierigkeiten war es möglich gewesen, *Böttger* zu einem Vortrag im wissenschaftlichen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen/Rhein am 2. Oktober 1941 zu bitten. Im Anschluß an diesen Vortrag wurde ihm eine von *B. Wurzschmitt* und *W. Schuhknecht* verfaßte und mit den Unterschriften zahlreicher Freunde und Schüler versehene Adresse überreicht.

Böttger hat oft und gerne die Gelegenheit wahrgenommen, die Entwicklung und Ziele der analytischen Chemie in Vorträgen zu schildern. Es ist hier besonders auf zwei Vorträge hinzuweisen, die er im Jahre 1931 in Abo hielt: „Über die Grundlagen einiger physikalischer Methoden der Analytik" und „Erfahrung und Theorie in ihrer Bedeutung für die Analytik"[54].

Die Themen dieser Vorträge sind charakteristisch für *Böttgers* Forschereigenart und die Problemstellung, die allen seinen Arbeiten eigen sind.

Im Jahre 1941 wurde *Böttger* zum Mitglied der finnischen Akademie der Wissenschaften und zum Ehrenmitglied des Vereines finnischer Chemiker ernannt.

Überblicken wir *Wilhelm Böttgers* Lebenswerk[55], so tritt uns seine Geradlinigkeit, Exaktheit und Unbestechlichkeit, aber auch die Treue zur Wissenschaft deutlich entgegen. Und wie diese Prinzipien ihm in wissenschaftlicher Beziehung Leitsterne waren, so finden wir, die wir ihm persönlich nähertreten durften, dieselben Eigenschaften auch in rein menschlichen Belangen wieder.

Wir können sein Andenken nicht besser ehren, als durch die gewissenhafte Fortsetzung seines Werkes.

Wilhelm Prodinger.

Literatur.

[1] Z. physik. Chem. **24**, 253 (1897).
[2] Pharmaz. Zentralhalle **39**, 19 (1898).
[3] Pharmaz. Zentralhalle **39**, 617 (1898).
[4] *W. Böttger, J. Heyrovský, G. Jander, O. Pfundt* und *K. Sandera*: Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft **1936**.
[5] Leipzig: W. Engelmann, 1902.
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1019 (1900).
[7] J. prakt. Chem. **65**, 2, 481 (1902).
[8] Z. physik. Chem. **46**, 521 (1903).
[9] Leipzig: W. Engelmann, 1906.
[10] Z. physik. Chem. **56**, 83 (1906).
[11] Z. physik. Chem. **46**, 325 (1903).
[12] Pharmaz. Post **40**, 679 (1907).
[13] Z. anorg. Chem. **25**, 1 (1906).
[14] Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1824 (1909).
[15] Z. analyt. Chem. **48**, 356 (1909).
[16] Z. angew. Chem. **22**, 1548 (1909).
[17] *Wallach*-Festschrift S. 282, Göttingen: Vandenhoeck u. Ruprecht, 1909; zitiert nach Chem. Ztrbl. 1909, II, 1895.
[18] Z. analyt. Chem. **49**, 487 (1910).
[19] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **22**, 69 (1916).
[20] Z. angew. Chem. **23**, 1311 (1910).
[21] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **16**, 698 (1910).
[22] *Margosches* Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der Analyse. Stuttgart: F. Enke, 1911. Vgl. auch: „Stand und Wege der analytischen Chemie", Bd. 1—3, Leipzig 1933—39, Akademische Verlags-Gesellschaft.
[23] Z. angew. Chem. **32**, 289 (1919).
[24] Z. angew. Chem. **35**, 497 (1922).
[25] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 98 (1923).
[26] *G. Bruhns*: Chem.-Ztg. **48**, 319 (1924). — *K. Seiler*: Schweiz. Apoth.-Ztg. **63**, 732 (1925). — *K. Seiler*: Schweiz. Apoth.-Ztg. **65**, 229 (1927).

[27] *W. Böttger*: Über Fixanalröhren. Chem.-Ztg. **49**, 160 (1925). — Einige Regeln über die Verwendung von Normallösungen aus Fixanalsubstanzen, Österr. Chem.-Ztg. **29**, 4 (1926). — Über Fixanalsubstanzen, Schweiz. Apoth.-Ztg. **64**, 145 (1926). — Zur Ausführung maßanalytischer Bestimmungen mit Hilfe von Fixanallösungen, Süddtsch. Apoth.-Ztg. **66**, 266 (1926). — Über den Einfluß der aus dem Glas stammenden Verunreinigungen auf den Titer von Natronlaugen. Schweiz. Apoth.-Ztg. **65**, 549 (1927). — Normallösungen aus Fixanalsubstanzen, Apoth.-Ztg. **43**, 284 (1928).

[28] Deutsche Feinchemikalien, Chem.-Ztg. **60**, 17 (1936).

[29] *O. Schlickum*: Ausbildung des jungen Pharmazeuten, 13. Aufl. unter der Redaktion von *W. Böttger*.

[30] *Kurt Böttger, Wilhelm Böttger*: Z. analyt. Chem. **69**, 145 (1926).

[31] *G. Bruhns*: J. prakt. Chem. **95**, (2), 37 (1917).

[32] *I. M. Kolthoff*: Z. analyt. Chem. **59**, 401 (1920).

[33] *G. Bruhns*: Z. analyt. Chem. **70**, 128 (1927).

[34] *W. Böttger*: Z. analyt. Chem. **70**, 311 (1927).

[35] Z. analyt. Chem. **70**, 97 (1927).

[36] Z. analyt. Chem. **70**, 209 (1927).

[37] Z. analyt. Chem. **72**, 360 (1927).

[38] Z. analyt. Chem. **72**, 367 (1927).

[39] Z. analyt. Chem. **70**, 214 (1927).

[40] Apoth.-Ztg. **42**, 1399 (1927).

[41] Apoth.-Ztg. **43**, 1551 (1928).

[42] *W. Böttger, K. O. Schmitt*: Z. anorg. Chem. **137**, 246 (1924).

[43] Z. anorg. Chem. **137**, 221 (1924).

[44] *W. Böttger, B.-M. Schall*: Z. physik. Chem., Abt. A. **165**, 398 (1933).

[45] *W. Böttger, H.-E. Forche*: Mikrochem. **30**, 138 (1942).

[46] *W. Böttger*: Z. analyt. Chem. **93**, 401 (1933).

[47] Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 737 (1932).

[48] Leipzig, 1939, Akademische Verlags-Gesellschaft.

[49] Ann. Chem. **453**, 315 (1927).

[50] Mikrochem, *Pregl*-Festschrift, 1929, 14.

[51] Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 1930, 29.

[52] Z. angew. Chem. **43**, 791 (1930).

[53] Mikrochem. **10**, (Neue Folge, Bd. IV), 1931; Mikrochem. **30**, 3 (1942).

[54] Suomen Kemistilehti **3**, 9 und 69 (1930).

[55] Noch im Jahre 1948 hat er verschiedene, bisher unveröffentlichte Beobachtungen unter dem Titel „Beiträge zu gravimetrischen und elektroanalytischen Bestimmungen (Nachlese)" veröffentlicht; Z. analyt. Chem. **128**, 421 (1947/48).

Frau *Annemarie Leschinsky*, geb. *Böttger*, danke ich aufrichtigst für die mir zur Verfügung gestellten persönlichen Daten. Herrn Dr. *R. Kapoun* bin ich für die Unterstützung bei der Durchsicht der zitierten Arbeiten zu bestem Dank verpflichtet.

Bologna, Istituto di Merceologia dell'Università.

Über eine gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides.

Von

Walter Ciusa.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. September 1949.)

Um tiefer in die Probleme der Amidierung und Transmethylierung eindringen zu können, ergab sich die Notwendigkeit, eine leicht ausführbare Methode zur gleichzeitigen Bestimmung kleinster Mengen von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid zur Verfügung zu haben.

Es besteht bis heute keine Methode, die zufriedenstellende Resultate ergibt, da die bis jetzt vorgeschlagenen Wege zu keinem Erfolg geführt haben.[1,2,3,4,5,6,7] Einer Lösung dieser Aufgabe am nächsten kommt das Verfahren von *Scudi*:[8] Es beruht auf der Messung der Fluoreszenz des Reaktionsproduktes von Bromcyan und Nicotinsäureamid in Gegenwart von Alkali; die Nicotinsäure liefert unter den angegebenen Arbeitsbedingungen kein fluoreszierendes Reaktionsprodukt. Hingegen reagieren in ähnlicher Weise Verbindungen, die in der Natur ungemein verbreitet sind (z. B. Aneurin). Dies ist der Grund, warum dieser Methode kein Erfolg beschieden war.

Die hier im folgenden beschriebene Methode fußt auf einer verschiedenen Alkylierbarkeit der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides. Bei Untersuchungen über die Alkylierungsgeschwindigkeit am Pyridinstickstoff in β-substituierten Pyridinderivaten bei Verwendung verschiedener Alkylhalogenide haben wir feststellen können,[9] daß die Alkylierung am Pyridinstickstoff des Nicotinsäureamides viel leichter erfolgt als am Stickstoff der Nicotinsäure und, was besonders wichtig ist, daß die Alkylierungsgeschwindigkeit in den Reihen

$$C_6H_5 \cdot CH_2,\ CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9,\ J,\ Br,\ Cl$$

von links nach rechts abnimmt.

Eben auf dieser verschiedenen Alkylierungsgeschwindigkeit sowie auf der Tatsache, daß die Alkylprodukte der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides nicht die Reaktion von *König*[10] geben, gründet sich die Möglichkeit, die beiden erwähnten Verbindungen nebeneinander zu bestimmen, indem man die *König*sche Reaktion vor und nach der Alkylierung durchführt und so zuerst die Summe der beiden Verbindungen und dann die Nicotinsäure allein bestimmt.

Wie schon erwähnt, erweisen sich die Benzylhalogenverbindungen als die geeignetsten. Die Jodverbindung gibt eine störende Nebenreaktion mit Bromcyan und Anilin unter Bildung gefärbter Produkte, wodurch ihre Verwendung ausgeschlossen erscheint. Das Verhalten der betreffenden Brom- und Chlorverbindung bei der Alkylierung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides ist in Abb. 1 dargestellt. Wie aus den Kurven ersichtlich ist, alkyliert das Benzylbromid praktisch sowohl die Nicotinsäure als auch das Nicotinsäureamid, während das Benzylchlorid nach $2^1/_2$stündigem Kochen das Nicotinsäureamid zu 80%, die Nicotinsäure praktisch nicht angreift.

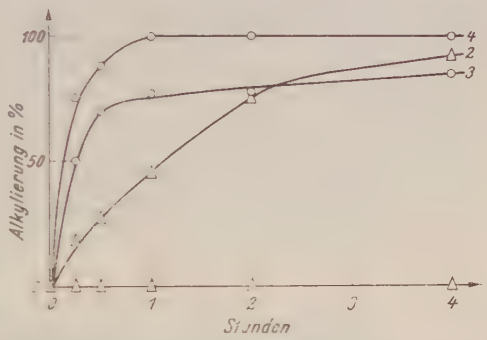


Abb. 1. Geschwindigkeit der Alkylierung von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid bzw. -bromid bei 80° C.
Abszisse: 20 γ/ccm Nicotinsäure mit 1% Benzylchlorid
2: 20 γ/ccm Nicotinsäureamid mit 1% Benzylchlorid
3: 20 γ/ccm Nicotinsäure mit 1% Benzylbromid
4: 20 γ/ccm Nicotinsäureamid mit 1% Benzylbromid.

Wir verwendeten daher für unsere Untersuchungen das Benzylchlorid und führten die Alkylierung auf Grund von Vorversuchen in 1%iger alkoholischer Benzylchloridlösung in Gegenwart von 1 bis 25 μg der beiden in Frage stehenden Verbindungen bzw. ihres Gemisches aus.

Durch Versuche haben wir uns überzeugt, daß die durch die *König*sche Reaktion entstehenden Färbungen unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen dem *Beer*schen Gesetze folgen, und daß sich die Färbung eines Gemisches der beiden Substanzen additiv aus den beiden Einzelfärbungen ergibt.

Der Extinktionskoeffizient der durch die *König*sche Reaktion vor der Alkylierung entstehenden Färbung stellt die Summe der Extinktionskoeffizienten der gesamten Nicotinsäure und des gesamten Nicotinsäureamides dar, während der Extinktionskoeffizient der durch die *König*sche Reaktion nach der Alkylierung entstehenden Färbung der Summe der

Extinktionskoeffizienten der gesamten Nicotinsäure + 20% des Nicotinsäureamides entspricht.

Diese Art der Bestimmung wird durch Aneurin, Pyridoxin, Trigonelin und Trigonelinamid, welche die natürlichen Begleiter der beiden in Frage stehenden Substanzen sind, *nicht* gestört.

Anstatt mittels der *König*schen Reaktion die nicht alkylierten Anteile zu bestimmen, hätte man auch so vorgehen können, daß man, nach stattgefundener Alkylierung, die *N_1-alkylierten Anteile* mittels der Reaktionen von *Roggen*[11] und *Huff*[12] bestimmt.

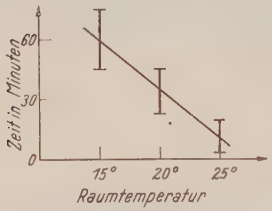


Abb. 2. Die in Abhängigkeit von der Temperatur angewandte Reaktionsdauer.

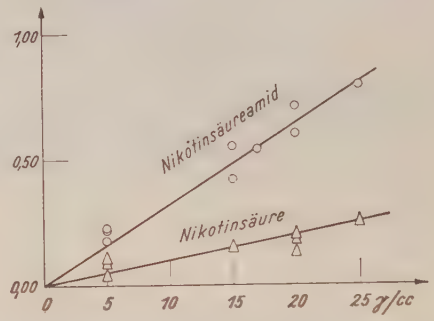


Abb. 3. Extinktionskoeffizienten von alkoholischen Lösungen von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure mit je 1% Benzylchlorid (Ordinate: I. E.).

Dieser Weg ist jedoch nicht gangbar, da solche Alkylierungsprodukte gewöhnlich die Nicotinsäure und das Nicotinsäureamid in größeren Konzentrationen begleiten. Überdies ist die *König*sche Reaktion wegen ihrer weit größeren Empfindlichkeit die geeignetste.

Experimenteller Teil.

Reagenzien und Apparate:

Benzylchlorid: Siedepunkt: 176°, $d_{15} = 1{,}104$,
Anilin in wäßriger, gesättigter Lösung,
Bromcyan in wäßriger, gesättigter Lösung,
Leitz-Photometer mit Filter vom Schwerpunkt 460 mμ und
Küvetten von 10 mm Schichtdicke.

Ausführung:

Zu einer alkoholischen Lösung (100 ccm), welche 1 bis 25 μg/ccm Nicotinsäure oder Nicotinsäureamid oder ein Gemisch beider enthält, wird 1 g Benzylchlorid zugesetzt. Mit 50 ccm dieser Lösung wird direkt die Reaktion von *König* ausgeführt (Lösung 1). Die restlichen 50 ccm werden am Wasserbad mit Rückflußkühler durch 150 + 5 Minuten er-

hitzt, hierauf abgekühlt und ebenfalls der *König*schen Reaktion unterworfen (Lösung 2).

Die Reaktion von *König* in den Lösungen 1 und 2 wird in der bereits bekannten Art ausgeführt.[13,14,15] In zwei mit N und B bezeichnete Erlenmeyerkolben pipettiert man je 10 ccm Lösung; in den Kolben N setzt man 0,20 ccm Anilinlösung zu und hierauf in beiden Kolben 0,35 ccm Bromcyanlösung. Im Kolben N bildet sich eine mit der Zeit zunehmende Färbung; der Inhalt des Kolbens B dient als Blindprobe.

Nach einer Zeit, deren Abhängigkeit von der Raumtemperatur in Abb. 2 wiedergegeben ist, führt man die photometrische Messung des Extinktionskoeffizienten der Lösungen N und B unter Verwendung eines Filters mit dem Schwerpunkt 460 mμ aus.

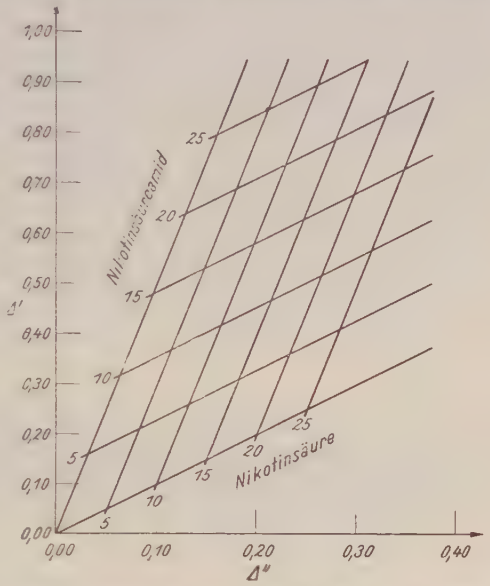


Abb. 4. Graphische Ermittlung des Gehaltes an Nicotinsäure und Nicotinsäureamid aus Δ' und Δ''.

Berechnung.

Die Mengen von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid werden in folgender Weise berechnet: Wir bezeichnen mit Δ' die Differenz der Extinktionskoeffizienten der Proben N und B der Lösung 1 und mit Δ'' die entsprechende Differenz der Lösung 2.

Δ' entspricht also der Summe der Extinktionskoeffizienten von $x\gamma$ ccm Nicotinsäureamid und von $y\gamma$ ccm Nicotinsäure, Δ'' dagegen der Summe der Extinktionskoeffizienten von 20% x und 100% y.

Die Anteile von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure pro Kubikzentimeter am gemessenen Extinktionskoeffizienten wurden mit 0,032 bzw. 0,010 bestimmt. Diese Werte wurden festgestellt, indem die Extinktionskoeffizienten von alkoholischen Lösungen von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure in Gegenwart von 1% Benzylchlorid nach Ausführung der Reaktion von *König* gemessen wurden (Abb. 3). Man erhält also:

$$\Delta' = 0{,}032\,x + 0{,}010\,y, \quad \Delta'' = 0{,}20\,x \cdot 0{,}032 + 0{,}010\,y.$$

Um den Gehalt von Nicotinsäureamid und Nicotinsäure in γ ccm zu erhalten, hat man dieses Gleichungssystem nur nach x und y

aufzulösen. Rascher erhält man die beiden Werte von x und y auf graphischem Wege (Abb. 4).

Ausführungsbeispiel.

10 g eines Substrates, welches ungefähr 200 γ Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (als Nicotinsäure berechnet) pro Gramm enthält, werden mit Äthylalkohol extrahiert, der Extrakt auf 100 ccm gebracht und 1 ccm Benzylchlorid zugefügt. 50 ccm des Extraktes (Lösung 1) werden direkt der Reaktion von *König* unterworfen. Diese wird bei 15° C ausgeführt und die Messung des Extinktionskoeffizienten nach 60 Minuten vorgenommen (Abb. 2). Im Versuch wurde ein Extinktionskoeffizient von 0,64 und bei der Blindprobe von 0,04 gefunden, woraus sich ein $A' = 0{,}60$ ergibt. Die restlichen 50 ccm des Extraktes (Lösung 2) wurden am Wasserbad mit Rückflußkühler durch 150 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktion von *König* unter den oben angegebenen Bedingungen ausgeführt. Nach 60 Minuten wurde der Extinktionskoeffizient mit 0,19 und der der Blindprobe mit 0,05 bestimmt, woraus sich ein A'' gleich 0,14 ergibt.

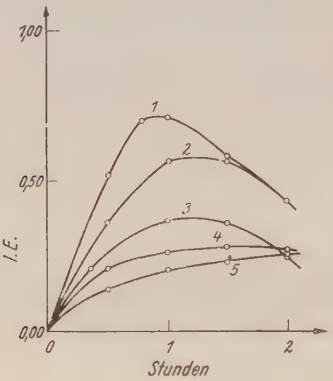


Abb. 5. Verfärbung in Abhängigkeit von Zeit und Konzentration.
1: 20 γ/ccm Nicotinsäureamid
2: 15 γ/ccm Nicotinsäureamid
5 γ/ccm Nicotinsäure
3: 10 γ/ccm Nicotinsäureamid
10 γ/ccm Nicotinsäure
4: 5 γ/ccm Nicotinsäureamid
15 γ/ccm Nicotinsäure
5: 20 γ/ccm Nicotinsäure

Die Gleichung erhält also folgende Form:

$$0{,}60 = 0{,}032 \cdot x + 0{,}010 \cdot y,$$
$$0{,}14 = 0{,}2 \cdot x \cdot 0{,}032 + y \cdot 0{,}010.$$

Auf graphischem Wege (Abb. 4) erhält man also 18 γ/ccm Nicotinsäureamid und 3 γ/ccm Nicotinsäure. Die Ausgangssubstanz enthält also 180 γ/g Nicotinsäureamid und 30 γ/g Nicotinsäure.

Bemerkungen: Die Proben zur Feststellung der besten Alkylierung wurden mit alkoholischen Lösungen von 20 γ Nicotinsäure bzw. Nicotinsäureamid im Kubikzentimeter ausgeführt. Diesen Lösungen wurden die Alkylierungsmittel in der Menge von 1% zugesetzt. Mittels der *König*schen Reaktion wurde als Funktion der Zeit der nicht alkylierte Anteil festgestellt. Die mit Benzylchlorid bzw. -bromid erhaltenen Werte sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Zunahme der Färbung mit der Zeit wird bei der *König*schen Reaktion durch verschiedene Faktoren beeinflußt. In Abb. 5 ist der Gang in alkoholischer Lösung für verschiedene Konzentrationen von

Nicotinsäure, Nicotinsäureamid und Gemischen beider dargestellt. Für die gleichzeitige Bestimmung der beiden Komponenten wird als Maximum des Extinktionskoeffizienten jenes angenommen, welches eine Nicotinsäureamidlösung für sich allein geben würde. Praktisch wird dieses Maximum in verschiedener Zeit erreicht, in erster Annäherung als Funktion der Raumtemperatur, wie Abb. 2 zeigt. Die *König*sche Reaktion muß längstens innerhalb von vier Stunden nach Zusatz des Benzylchlorides ausgeführt werden, da sich manchmal störende Nebenprodukte entwickeln können.

Ergebnisse: In Tabelle 1 sind die Resultate von künstlich hergestellten Gemischen von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid wiedergegeben.

Tabelle 1.

A'	A''	Nicotinsäure	Nicotinsäureamid	Nicotinsäure	Nicotinsäureamid	Nicotinsäure	Nicotinsäureamid
gefunden		gefunden γ/ccm		zugegeben γ/ccm		Differenz γ/ccm	
0,37	0,08	1	12	10	10	— 9	+ 2
0,59	0,09	0	18	5	15	— 5	+ 3
0,28	0,18	15	4	15	5	0	— 1
0,09	0,08	7	1	5	0	+ 2	+ 1
0,22	0,04	0	6	0	5	0	+ 1
0,18	0,22	20	0	20	0	0	0
0,71	0,05	0	24	0	20	0	+ 4
0,42	0,07	0	13	0	15	0	— 2
0,26	0,12	10	5	10	5	0	0
0,17	0,17	17	0	20	0	— 3	0
0,05	0,05	5	0	5	0	0	0
0,21	0,06	3	6	5	5	— 2	+ 1
0,17	0,04	0	5	0	5	0	0
0,32	0,13	10	7	5	10	+ 5	— 3
0,27	0,09	5	7	6	10	— 1	— 3
0,29	0,10	5	7	7	10	— 2	— 3
0,20	0,12	10	3	10	5	0	— 2
0,19	0,13	12	3	10	6	+ 2	— 3
0,31	0,14	10	6	10	7	0	+ 1

Zusammenfassung.

Durch Benzylsubstitution am Pyridin-Stickstoff des Nicotinsäure-Amids unter Bedingungen, welche diese Substitution bei der Nicotinsäure verhindern, läßt sich eine Bestimmung dieser beiden Substanzen mit Hilfe der Reaktion von *König* (Farbreaktion mit Anilin und Bromcyan in wäßriger Lösung) durchführen, da das benzylierte Produkt diese Farbreaktion nicht gibt. Die Ausführung der Methode wird beschrieben und deren Brauchbarkeit an Hand von künstlich hergestellten Gemischen erwiesen.

Summary.

Through benzyl substitution on the pyridine nitrogen of nicotinic acid amide, under conditions which prevent this substitution in the acid, these two compounds may be determined with the aid of *König*'s reaction (color reaction with aniline and bromcyanogen in aqueous solution), since the benzylated product does not give this reaction. The procedure is described and its feasibility is demonstrated in the case of artificial mixtures.

Résumé.

La benzylation de l'azote pyridique de l'amide nicotinique est possible dans des conditions qui empèchent cette substitution dans l'acide nicotinique. Cette particularité permet le dosage des deux substances par la Réaction de *König* (Réaction colorée par l'aniline, le bromure de cyanogène en solution aqueuse) parce que le produit benzylé ne donne pas cette réaction colorée. Cette technique est décrite ainsi que son utilisation dans le cas de mélanges artificiels.

Literatur.

[1] *D. Melnick, W. D. Robinson* und *H. Field* jr., J. Biol. Chem. **136**, 131 (1940).

[2] *D. Melnick, W. D. Robinson* und *H. Field* jr., J. Biol. Chem. **136**, 145 (1940).

[3] *D. Melnick, W. D. Robinson* und *H. Field* jr., J. Biol. Chem. **136**, 157 (1940).

[4] *S. A. Kosser, S. Berkman* und *A. Dorfman*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **47**, 504 (1941).

[5] *B. C. Johnson*, J. Biol. Chem. **159**, 227 (1945).

[6] *W. A. Krehl, J. de La Huerga, C. A. Elvehjem* und *E. B. Hunt*, J. Biol. Chem. **166**, 53 (1946).

[7] *P. Ellinger*, Biochemic. J. **42**, 175 (1948).

[8] *J. K. Scudi*, Science **103**, 567 (1946).

[9] *W. Ciusa* und *G. Nebbia*, Gazz. chim. ital., im Druck.

[10] *W. König*, J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904).

[11] *J. C. Roggen*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **62**, 137 (1943).

[12] *J. W. Huff, W. A. Perlzweig, M. W. Tilden, N. Levitas* und *J. Robinson*, J. Biol. Chem. **167**, 157 (1947).

[13] *H. Kringstad* und *T. Nacss*, Z. physiol. Chem. **260**, 108 (1939).

[14] *W. Ciusa* und *W. Pasquali*, Ann. Chim. appl. **36**, 167 (1946).

Bologna, Istituto di Merceologia dell'Università e Istituto di Patologia speciale Chirurgica dell'Università.

Die gleichzeitige Bestimmung der Nicotinsäure und des Nicotinsäureamides.

II. Mitteilung: Ihre Bestimmung in der Augenlinse und in der Augenflüssigkeit.

Von

Walter Ciusa und **Maria Prato.**

(Eingelangt am 23. September 1949.)

Es ist bekannt, daß in der Augenlinse Substanzen vorhanden sind, welche die Reaktion von *König* geben, jedoch hat noch nicht festgestellt werden können, ob es sich um Nicotinsäure oder um Nicotinsäureamid handelt. Dieser Unterschied ist von verschiedenen Gesichtspunkten her wichtig. Wir haben die Untersuchung auch auf die Augenflüssigkeit ausgedehnt, da, wie bekannt, diese beiden Substanzen in lebhaftem Stoffwechsel miteinander stehen.

Die mit einer großen Anzahl von Rinderaugen durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß in der Linse wesentlich Nicotinsäureamid, in der Augenflüssigkeit hingegen wesentlich Nicotinsäure enthalten ist.

Dies beweist, daß in der Linse Transamidierungen vor sich gehen.

Experimenteller Teil.

Die Rinderaugen wurden unmittelbar nach der Schlachtung entnommen und innerhalb von drei Stunden wurden die Linsen bzw. die Augenflüssigkeit daraus isoliert. Für jede Bestimmung wurden ungefähr 30 Linsen im Gesamtgewicht von 70 bis 80 g in einer Reibschale mit Sand zerrieben und mit 300 ccm Alkohol extrahiert. Der alkoholische Extrakt wurde filtriert, auf 100 ccm eingedampft und die Nicotinsäure und das Nicotinsäureamid mit einer von uns beschriebenen Methode bestimmt.*

Für jede Untersuchung der Augenflüssigkeit wurde solche von 30 Augen (ungefähr 500 ccm) bei vermindertem Druck auf 50 ccm ein-

* Siehe vorhergehende Mitteilung.

gedampft und dieser Rückstand mit 300 ccm Alkohol extrahiert. Dieser Extrakt wurde filtriert und auf 100 ccm eingedampft. In diesem Rückstand wurde die Nicotinsäure und das Nicotinsäureamid nach der zitierten Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.

	Nicotinsäure γ/Auge	Nicotinsäureamid γ/Auge
Glaskörper	0	55
„	0	28
„	0	35
Augenflüssigkeit....	62	0
„	7	0,7

Zusammenfassung.

In der Augenlinse von Rindern ist praktisch nur Nicotinsäureamid, in der Augenflüssigkeit nur Nicotinsäure vorhanden.

Summary.

The crystalline lens of cattle eyes contains practically only nicotinic acid amide; only nicotinic acid is present in the vitreous humor.

Résumé.

Le cristallin des veaux ne contient pratiquement que de l'amide nicotinique tandis que le liquide occulaire ne renferme que de l'acide nicotinique.

Firenze, Istituto di Chimica Analitica dell'Università.

Die kolorimetrische Bestimmung der Ascorbinsäure.

Von

Giovanni Mannelli.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. September 1949.)

Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der Ascorbinsäure gründen sich in der Regel auf die reduzierende Wirkung, welche diese Säure auf Grund ihres Redoxpotentials ausübt. Letzteres läßt sie als eine Verbindung von mittlerer Reduktionskraft erscheinen.

Die veröffentlichten Methoden beschäftigen sich nicht nur mit der Bestimmung der Ascorbinsäure an sich, sondern auch mit der Aufsuchung störender Verbindungen, besonders in den Pflanzensäften, und überdies mit den Verfahren der Ausschaltung dieser Stoffe, um die Bestimmung der Ascorbinsäure selbst so genau wie möglich zu gestalten.[1]

Unter den für die Bestimmung geeigneten Oxydationsmitteln sind die Heteropolysäuren des Molybdäns hervorzuheben. Diese besitzen viele Vorteile gegenüber anderen Oxydationsmitteln, insbesondere den einer hohen Empfindlichkeit und eine gewisse Selektivität gegenüber zahlreichen anderen Reduktionsmitteln, die die Ascorbinsäure in verschiedenen pflanzlichen Substraten begleiten.

Bei vergleichenden Studien der von uns in praktischen Analysen verwendeten Methoden konnten wir uns über die wesentlichen Erfordernisse der Ascorbinsäurebestimmung Rechenschaft geben, und infolgedessen die Bestimmung mittels Phosphormolybdänsäure durch einige Modifikationen, die wir im folgenden darlegen wollen, verbessern.

Beim Studium der Reaktion zwischen Phosphormolybdänsäure und Natriumwolframat mit Ascorbinsäure stellte *Bezssonoff*[2,3] fest, daß das Maximum der Blaufärbung bei einem Verhältnis von Ascorbinsäure zur Phosphormolybdänsäure von 176 : 3000 erhalten wird. Für geringere Mengen von Oxydationsmitteln ist die Blaufärbung geringer, bei größeren Mengen schlägt sie in Grün um.

Vonesch und *Remezzano*[4] haben das Verhalten der Phosphormolybdänsäure, Siliciummolybdänsäure und Arsenmolybdänsäure untersucht und haben gefunden, daß durch Zusatz von Natriumcarbonat nach Ablauf der Reaktion mit Ascorbinsäure eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit erzielt werden kann. Neuerdings hat *Isaacs*[5] festgestellt, daß bei Verwendung von Silicomolybdänsäure die Verwendung des gewöhnlichen

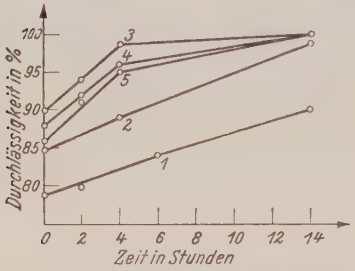


Abb 1. Beständigkeit der Färbung in Abhängigkeit vom p_H-Wert.
1: 0,3 ccm 2 n Na_2Co_3
2: 0,5 ccm „
3: 1,0 ccm „
4: 1,5 ccm „
5: 2,0 ccm „

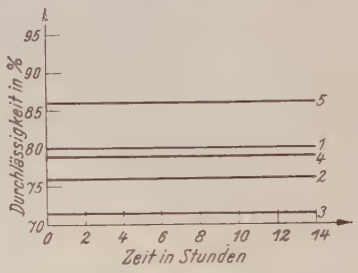


Abb. 2. Beständigkeit der Färbung in Abhängigkeit vom p_H-Wert.
1: 0,7 ccm 10 n HCl
2: 1,0 ccm „
3: 1,3 ccm „
4: 1,5 ccm „
5: 2,0 ccm „

Kolorimeters ausgeschlossen ist, da der Reaktion die Farbe des Oxydationsmittels überlagert wird, wodurch die Konzentrationsabhängigkeit der Farbintensität verlorengeht. Er schlägt daher vor, *Neßler*-Röhren zu verwenden oder, besser, sich eines lichtelektrischen Kolorimeters mit geeignetem Rotfilter zu bedienen.

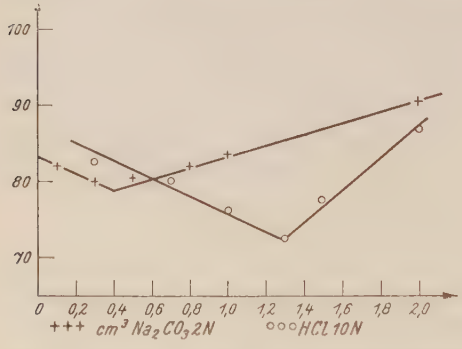


Abb. 3. Absorption in saurem bzw. alkalischem Medium.

Durch geeignete Maßnahmen ist es uns gelungen, die Bestimmung der Ascorbinsäure mit einem einfachen Kolorimeter durchzuführen, und zwar durch Einhaltung eines bestimmten p_H in der Lösung nach stattgefundener Reaktion.

Die gelbe Färbung der überschüssigen Phosphormolybdänsäure kann auf zwei Wegen erhalten werden, durch Einhaltung eines bestimmten alkalischen p_H in der Lösung oder durch eine hohe Mineralsäurekonzentration.

Der Zusatz von Natriumcarbonat, welcher nach den zitierten Autoren eine Zunahme der blauen Färbung hervorruft, bewirkt dies durch Aus-

schaltung der gelben Grundfärbung; um aber zu diesem Ergebnis zu gelangen, ist es nicht nötig, die Lösung alkalisch zu machen, sondern es genügt ein $p_H = 6$. Dasselbe Resultat wird deshalb auch durch Zusatz von Natriumacetat oder die eben genügende Menge von Natriumhydroxyd oder Ammoniak erhalten.

Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur[6], die die Stabilität der Phosphormolybdänsäure gegenüber Mineralsäuren bestätigen, haben wir festgestellt, daß der Zusatz von konzentrierter Salzsäure die

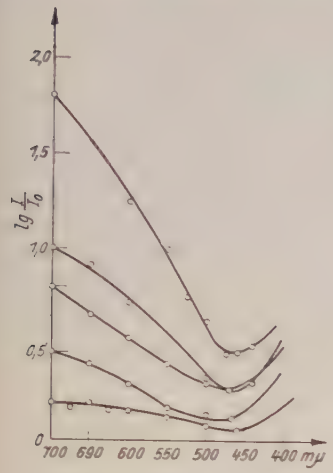


Abb. 4. Lg $\frac{I}{I_0}$ für verschiedene Wellenlängen.

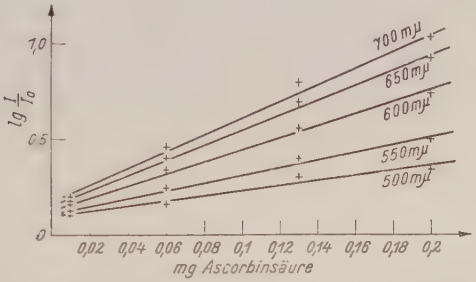


Abb. 5. L $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit von Wellenlänge und Ascorbinsäure-Konzentration.

Entfärbung der Phosphormolybdänsäure hervorruft. So führt sowohl ein p_H von ungefähr 1,6 als auch ein p_H von 6 bis 8, wenn auch durch einen verschiedenen Reaktionsmechanismus, zum selben Resultat.

Da es sich bei unserer Arbeit darum handelte, kleine Mengen von Ascorbinsäure festzustellen, war es notwendig, die Reaktionsbedingungen zu bestimmen, unter welchen sich die größte Farbintensität entwickelt. Dieses Maximum der Farbintensität wird bei $p_H = 8$ erreicht, aber schon bei $p_H = 6$ und weniger nimmt die Farbintensität zusehends ab. Im Gegensatz dazu ist die Färbung im stark sauren Medium durch mehrere Tage beständig und hat überdies den Vorteil, empfindlicher zu sein. In Abb. 1 und 2 ist die Beständigkeit der Färbung mit dem Parameter p_H dargestellt. Die Kurven

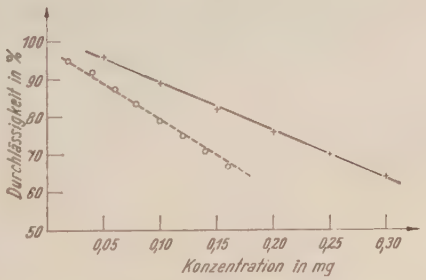


Abb. 6. Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Ascorbinsäure-Konzentration mit photoelektrischem Kolorimeter bestimmt.

zeigen, daß im alkalischen Medium die Färbungen mit der Zeit sehr stark abnehmen, und zwar um so mehr, je alkalischer das Medium ist. In stark saurem Medium ist die Färbung dagegen konstant.

In Abb. 3 sind die Absorptionskurven in saurem und alkalischem Medium dargestellt. Der Vorteil des sauren Mediums geht hieraus klar hervor und ist in vollem Einklang mit den Befunden von *Lang*[7].

Ausführung der Bestimmungen:

0,6 ccm einer Lösung von Ascorbinsäure, welche 0,1 mg je Kubikzentimeter enthält, wurde mit 1 ccm 5%iger Phosphormolybdänsäurelösung versetzt und nach Zusatz von wechselnden Mengen von Natriumcarbonat bzw. Salzsäure mit destilliertem Wasser auf 8 ccm gebracht.

Um den Konzentrationsbereich festzustellen, in welchem das *Beer-Lambert*sche Gesetz gilt, wurde mit einem Spektrophotometer der $\lg I/I_0$ für die verschiedenen Wellenlängen gemessen. Die mit verschiedenen Ascorbinsäurekonzentrationen erhaltenen Kurven sind denen von *Woods* und *Mellon* vollkommen analog (Abb. 4).

Aus diesen Kurven wurde dann Abb. 5 abgeleitet, in welcher die Werte des $\lg I/I_0$ für die verschiedenen Wellenlängen in Funktion der Konzentration aufgetragen sind.

Während *Vonesch* und *Remezzano* als günstigste Wellenlänge 620 $m\mu$ angeben, ist unserer Ansicht nach eine Wellenlänge von 700 $m\mu$ infolge der größeren Absorption vorzuziehen (Abb. 5).

Nachdem das Spektrophotometer nicht allgemein zugänglich ist, haben wir die Gültigkeit des *Beer-Lambert*schen Gesetzes auch mit einem photoelektrischen Kolorimeter unter Verwendung einer Punktlichtlampe überprüft, welches in der Praxis durch ein gewöhnliches Kolorimeter ersetzt werden kann. In Abb. 6 sind zwei Konzentrationskurven dargestellt, und zwar im Intervall von 0,01 bis 0,03 mg. Wie man sieht, ist in diesem Intervall das *Beer-Lambert*sche Gesetz gültig und die beschriebene Methode auch mit gewöhnlichen Kolorimetern durchführbar, wobei man Mengen bis zu 10 γ bestimmen kann.

Zusammenfassung.

Es wurden einige Modifikationen der Methode der Bestimmung von Ascorbinsäure mittels Phosphormolybdänsäure beschrieben, sowie das Konzentrationsintervall für die Gültigkeit des *Beer-Lambert*schen Gesetzes bestimmt.

Summary.

Several modifications of the method for determining ascorbic acid by means of phosphomolybdic acid were described. The concentration interval for the *Beer-Lambert* law was also determined.

Résumé.

Quelques modifications à la méthode de dosage de l'acide ascorbique par l'acide phosphomolybdique sont données, tel que l'intervalle des concentrations, pour lesquelles se vérifie la loi de *Beer*.

Literatur.

[1] *A. Emmerie* und *M. van Eekelen*, Biochemic. J. **28**, 1153 (1934). — *E. Martini* und *A. Bonsignore*, Biochem. Z. **273**, 170 (1934). — *H. Tauber* und *I. S. Kleiner*, J. Biol. Chem. **108**, 563 (1935). — *J. H. Roe*, J. Biol. Chem. **116**, 609 (1936). — *G. L. Mack* und *D. K. Tressler*, J. Biol. Chem. **118**, 735 (1937). — *O. A. Bessey*, J. Biol. Chem. **126**, 771 (1938). — *E. Kodiček* und *K. Wenig*, Nature **142**, 35 (1938). — *M. H. Menaker* und *N. B. Guerrant*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 25 (1938). — *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Chem. Reviews **24**, (1) (1939). — *O. H. Müller*, Chem. Reviews **24** 95 (1939). — *M. M. Kirk* und *D. K. Tressler*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 322 (1939). — *D. Cozzi*, Ann. Chim. applicata **29**, 434 (1939). — *E. Schulek* und *J. Floderer*, Z. angew. Chem. **52**, 615 (1939). — *Th. Guthe* und *K. K. Nygaard*, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 1195 (1938). — *C. G. King*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 225 (1941). — *E. Schulek, J. Kovács* und *P. Rózsa*, Z. analyt. Chem. **121**, 17 (1941). — *H. Leonhardt* und *W. Moeser*, Z. analyt. Chem. **122**, 3 (1941). — *J. B. Ramsay* und *E. L. Colichman*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **14**, 319 (1942). — *M. Hochberg, D. Melnick* und *B. L. Oser*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **15**, 182 (1943). — *O. Gawron* und *R. Berg*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **16**, 757 (1944). — *J. H. Roe* und *M. J. Oesterling*, J. Biol. Chem. **152**, 511 (1944). — *A. P. Stewart* und *P. H. Sharp*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **17**, 373 (1945). — *J. R. Penney* und *S. S. Zilva*, Biochemic. J. **39**, 392 (1945). — *G. Wendland*, Pharmazie, **2**, 350 (1947). Chem. Abstr. **42**, 3703 (1948). — *L. J. Harris* und *L. W. Mapson*, Brit. J. Nutrition **1**, 70 (1947) bzw. Analyst **73**, 562 (1948).

[2] *N. Bezssonoff*, C. r. acad. sci. Paris, **173**, 466 (1921).

[3] *N. Bezssonoff* und *M. Woloszyn*, Nature **139**, 468 (1937).

[4] *E. E. Vonesch* und *Remezzano*, Anales farm. bioquim. **11**, 70 (1940).

[5] *M. L. Isaacs*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **14**, 948 (1942).

[6] *P. Pascal*, Traité de chimie minérale, Tome IX, S. 140. Paris: Masson & Cie. 1933.

[7] *R. Lang* und *S. Gottlieb*, Z. analyt. Chem. **104**, 1 (1936).

[8] *J. T. Woods* und *M. G. Mellon*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 760 (1941).

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Mikromethoden zur Gemäldeuntersuchung.

Von

Hanns Malissa.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. September 1949.)

Im allgemeinen handelt es sich bei der chemischen Untersuchung von Gemälden um das Arbeiten mit Mindestmengen an bearbeitbarer Substanz und dies ist — angefangen von der Probenahme über die Analysenvorbereitungen bis zur chemischen Untersuchung — die ureigenste Domäne der *Mikrochemie*.

Von der mikrochemischen Seite her werden die Gemälde seit ungefähr zwanzig Jahren intensiv bearbeitet und es sind hier besonders die Arbeiten von *H. Hetterich*,[1] *S. Augusti*,[2] *E. Baier*,[3] *F. Müller-Skjold*,[4] *A. A. Benedetti-Pichler*[5] zu erwähnen.

Mit der vorliegenden Arbeit soll aber der Wert weder verschiedener optischer, noch anderer, in einzelnen Untersuchungsstellen angewandter spezieller Methoden irgendwie geschmälert werden; denn es ist vollkommen klar, daß erst das Zusammenwirken der analytischen Ergebnisse und der subjektiv-kunsthistorischer Betrachtungsweise zu einem richtigen Urteil oder Aufschluß führen kann. Vielmehr wird unter Heranziehung der verschiedenen Arbeiten rein kunsthistorischen Inhalts, wie z. B. der *A. Eibners*,[6] und durch Überprüfung und sinngemäßes Zusammenstellen von Nachweisen versucht, systematische Trennungs- und Nachweismethoden, vorerst für anorganische Pigmente, zu schaffen.

Die Bilduntersuchung mit Hilfe von Mikromethoden beginnt mit der

Probenahme.

Von dem zu untersuchenden Objekt wird prinzipiell nur soviel Material entnommen, als zur Aufklärung mit den zur Verfügung stehenden Methoden unbedingt erforderlich ist, d. h. im Durchschnitt wird man für

die qualitative Analyse mit zwei bis drei kleinen, zirka 1 mm² großen Farbplättchen (oder einer Anzahl Farbpartikelchen) das Auslangen finde, die man womöglich von einem auch dem geübten Auge wenig auffallenden Ort entnimmt.

Hat man eine geeignete Stelle gefunden, so wird hier die Oberfläche mit Hilfe eines alkoholgetränkten Wattebauschens befeuchtet und so aufgelockert. *S. Augusti*[7] verwirft die Methode von *F. E. C. Sheffer*,[8] welcher vorschlägt, den Oberflächenfilm, falls er nicht in Alkohol löslich ist, mit Natronlauge zu behandeln, da durch eine derartige Behandlung eine chemische Umwandlung eintreten kann, die dann, besonders bei den kleinen Quantitäten, die zur Verfügung stehen, zu groben Irrtümern Anlaß geben könnte. Nachdem man die oberflächliche Schicht etwas aufgelockert hat, wird mit einer Präpariernadel oder mit einem feinen Skalpell ein Teilchen des Gemäldes gehoben und auf einen Objektträger gebracht. Handelt es sich um eine mechanische Entnahme kleiner Teilchen aus einem Werkstück oder um Beläge von Statuen, Rahmen usw., so hilft in vielen Fällen ein Drillbohrer oder noch besser eine Zahnbohrmaschine, wie sie *P. Klinger*[9] bei seinen metallographischen Untersuchungen empfohlen hat. Hierbei wird das Objekt durch eine eingeklemmte Uhrmacherlupe betrachtet und mit Hilfe der kleinen Bohrer und Fräsen das gewünschte Material entnommen. Diese Art der Probenahme geschieht zweckmäßig auf einem mit einer polierten Glasplatte belegten Tisch, unter welcher sich ein schwarzes oder ein anderes entsprechendes Papier befindet, da auf einer solchen Fläche selbst kleinste Teilchen, die bei der Entnahme fortspringen können, zu sehen sind. Für sehr harte Materialien werden vorteilhaft kleine Bohrer aus Vidiametall verwendet. Die Bohr- und Frässpäne werden mit einem feinen, absolut fettfreien Haarpinsel gesammelt und in tadellos gereinigten und entfetteten Spitzröhrchen mit Schliffstopfen aufbewahrt.

Zu jeder Probe wird schlagwortartig das Wesentlichste über die Entnahmestelle, Funktion im Bilde, Farbeindruck, Aussehen der Probe usw. notiert.

Zur

Analysenvorbereitung

werden die Farbteilchen auf einem Objektträger ausgebreitet und zur Durchmusterung der Farbe und zum mechanischen Ausscheiden eines oder mehrerer Anteile unter ein Mikroskop gebracht. Diese Arbeit, welche anfangs einige Mühe macht, ist wichtig und kann wertvolle Aufschlüsse über den Aufbau eines Gemäldes vermitteln. Für die eigentliche Durchmusterung und Trennung der Probe ist es zweckmäßig, mit dem Objektträger unter ein binokulares Mikroskop zu gehen, da hier bei etwa gleichbleibender Vergrößerung ein plastischeres Bild zu erwarten ist und

vor allen Dingen, weil hier der Abstand von der Objektivlinse zum Untersuchungsmaterial größer ist und daher das Arbeiten wesentlich erleichtert.

Die linke Hand faßt, wie dies schon *F. Emich*[10] beschrieben hat, den Objektträger zwischen Zeigefinger und Daumen und verschiebt das Präparat solange, bis sich eine auszulesende Stelle gefunden hat. Der Objektträger wird nun fixiert. Mit der rechten Hand nimmt man eine feine, starke, aber möglichst wenig federnde Präpariernadel (eventuell aus Glas oder Chromnickelstahl) und benetzt die Spitze mit einer Spur Glycerin, indem man einen Tropfen auf dem Handrücken verreibt und mit der Nadelspitze darüberstreicht. Man bringt nun unter Beobachtung mit freiem Auge die Spitze der Nadel unter die Objektivlinse und stellt hierauf, wenn nötig, nochmals scharf auf die Probe ein. Nun löst man vorsichtig den gewünschten Teil ab und überführt ihn auf einen anderen Objektträger, auf welchem sich ein Tropfen Wasser befindet, und senkt die Nadel mit dem Partikelchen in diesen, wobei sich die Probe gut von der Nadelspitze ablöst.

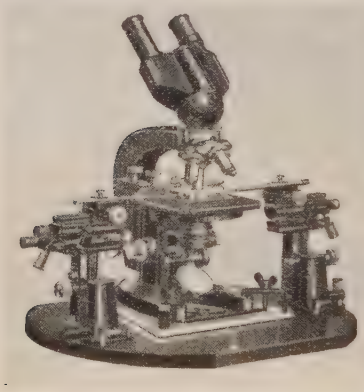


Abb. 1.

Wesentlich ruhiger und daher auch besser geht die ganze Prozedur mit Hilfe eines Mikromanipulators vor sich. Die einzelnen Handgriffe beanspruchen wohl eine längere Einübungszeit.

In Abb. 1 ist ein Gleitmikromanipulator nach C. Zeiß (System Peterfi) dargestellt, welcher sich für diese Zwecke als sehr brauchbar erwiesen hat. Dieses Gerät besteht aus rechts und links auf einer Fußplatte aufmontierten Operationsstativen. In die Mitte dieser Fußplatte wird nun das Mikroskop gestellt und mit den dazugehörigen Schrauben fixiert. Die horizontalen und vertikalen Bewegungen der Präpariernadeln werden mit Hilfe von Mikrometer- und Differentialschrauben ausgeführt, die auf den Operationsstativen angebracht sind. Die verschiedenen Hilfswerkzeuge, teils mitgeliefert, teils kann man sie auch selbst aus Glas anfertigen, werden in den entsprechenden Haltevorrichtungen montiert und sodann kann man die gewünschten Bewegungen vollkommen ruhig und bestimmt durchführen. Obendrein hat man die Möglichkeit, die einzelnen Vorgänge bei zirka 250facher oder noch stärkerer Vergrößerung zu beobachten.

Mitunter erweist es sich als sehr hinderlich, daß abgenommene Farbproben durch das Bindemittel stark verklebt sind, wodurch eine mikro-

skopische Betrachtung der Farbpartikelchen, die Einwirkung von Lösungsmitteln auf Pigmente und auch die mechanische Trennung sehr beeinträchtigt werden. Ein Digerieren auf dem Objektträger führt selten zum Ziel, da die meisten Lösungsmittel zu rasch verdunsten und auch meist nicht intensiv genug auf den schwerlöslich gewordenen Film einwirken können. *H. Hetterich*[11] hat nun schon ein Mikroextraktionsgefäß aus dem *Emich*schen Spitzröhrchen entwickelt.

Ein sehr gut anwendbares Gerät für die

Extraktion

von Bindemitteln aus Gemäldeteilchen stellt der Mikroextraktor nach *G. Gorbach*[12] dar. In die die ganze Apparatur abschließende Schliffeprouvette wird das Extraktionsmittel einpipettiert und diese dann, nach Beschickung des Schälchens mit der zu extrahierenden Probe und nach Einbringung des den Extrakt aufnehmenden Kölbchens, auf den Schliff des Kühlers aufgebracht und mit Federn gesichert. Mittels des verschiebbaren, ringförmigen, elektrischen Heizkörpers oder des auf dem Universalheizkörperstativ aufgesetzten Luftbades wird das Extraktionsmittel zum Verdampfen gebracht, die Dämpfe kondensieren sich im Kugelkühler und so tropft immer frisch destilliertes Extraktionsmittel über die Metallspitzen in gut verteilter Form auf die Probe. Nach genügender Extraktion bleibt das Pigment als Pulver meist auf dem Filterschälchen zurück, von dem es leicht auf einen Objektträger zur weiteren Untersuchung gebracht werden kann.

Im Kölbchen befindet sich das Bindemittel und ist durch die vorangegangene Operation nun auch besser und leichter einer Analyse zugänglich. Es stehen zwar schon viele Nachweisreaktionen für einzelne Bindemittel zur Verfügung, aber man muß sich bei solchen Untersuchungen stets vor Augen halten, daß die Bindemittel meist an und für sich schon keine im chemischen Sinne einheitlichen Substanzen sind, sondern überdies im Bilde je nach Technik und Schule miteinander vermischt vorkommen können, wodurch auch ein positiver Ausfall *einer* Reaktion noch nicht entscheidend sein kann.

Wenn einigermaßen genügend Probematerial zur Verfügung steht, so ist eine sehr aufschlußreiche Vorprobe das Verhalten der Farbe beim

Glühen.

In einen der Farbmenge entsprechenden Mikroporzellantiegel oder -deckel kommt das zu untersuchende Material und wird vorerst vorsichtig mit einem Mikrobrenner erwärmt und dann erst geglüht. Waren organische Bindemittel zugegen oder sind die Farben organischen Ursprungs, so kann auf Grund von Beobachtungen, z. B. des Geruches, der Farbe der Asche usw., schon eine Aussage gemacht werden.

Bei dieser Operation ist darauf zu achten, daß:

1. durch den bei der Erwärmung auftretenden Luftstrom die Farbpartikelchen nicht verlorengehen, und daß

2. durch das Gas keine unerwünschten Nebenreaktionen, wie Reduktion, Sulfidbildung u. ä., eintreten.

Diese Gefahren kann man dadurch umgehen, daß man den Mikrotiegel in eine genau passende Öffnung einer zirka 6 × 6 cm großen Asbestplatte stellt.

Tabelle 1.

Die Farbe	Mögliche Farbe	Zusammensetzung
bildet gelben Rückstand	Mennige	$PbO_2 \cdot 2\,PbO$
„ braunen „	Chromrot	$PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$
„ orangen „	Cadmiumgelb*	CdS
„ braunroten „	Ocker, Siena	Tonhaltige Verwitterungsprodukte eisenhaltiger Gesteine
„ braunroten „	Neapelgelb	$Pb(SbO_3)_2 \cdot 2\,PbO$
	Massikot	PbO
	Umbra calc.	Eisenoxydfarbe
	Siena calc.	„
	Grünerde	Verwitterungsprodukte von Hornblenden
„ braunen „	Eisenoxyde, Ocker, Eisenrot usw.,	
	Schweinfurter Grün	$(CuC_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,Cu(AsO_2)_2 \cdot \cdot H_2O$
	Scheeles Grün**	$2\,CuO \cdot As_2O_3 \cdot 3\,H_2O$
	Preußischblau	$Fe(CN)_6 \cdot 6\,H_2O$
„ schwarzen „	Berggrün	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
	Bremer Grün	$Cu(OH)_2$
	Bergblau	$2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
	Bremer Blau	$Cu(OH)_2$
„ schwarzen „	Antimonrot	$Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$
und entwickelt weißen	Zinnober	HgS
Rauch, verflüchtigt voll-	Scharlachrot	Hg_2J_2
ständig	Realgar**	As_2S_2
	Auripigment**	As_2S_3
verbrennt ohne Rückstand	Kienruß	organische Verbindungen
	Rußbister	
verbrennt mit		
a) grau-weißer Asche	Vegetalschwarz	Ca, Mg, Si, Fe, K, Cl
b) grau-roter Asche	Animalschwarz	PO_4 usw.
	Schieferschwarz	weicher Schieferton Ca, Fe, Mn, C

* Wird beim Erkalten wieder gelb.

** Gleichzeitiger Geruch nach Knoblauch.

Selbstverständlich kann die Glühprobe auch in den bekannten, aus schwerschmelzbarem Glas hergestellten Glührörchen durchgeführt werden, wobei man mitunter schönere Sublimate erhält als im Tiegel, anderseits aber die geglühte Farbe nur schwer wieder zurückgewinnt, während man die Lösungsversuche doch gleich im Tiegelchen ausführen kann.

Eine grüne oder blaue Farbe, welche z. B. beim Glühen schwarz wird, läßt von vornherein, wenn sie nicht ganz verkohlt und somit einen organischen Farbstoff darstellt, schon auf die Anwesenheit von Kupfer schließen. Oder es entsteht bei diesem Vorgang ein weißer Rauch und es bildet sich ein schwarzer Rückstand, so kann auf die Anwesenheit von Antimon, wie z. B. beim Antimonrot, geschlossen werden. Oder die Farbe verflüchtigt sich vollkommen, so kann, außer auf organische Farbstoffe auch auf Quecksilberverbindungen geschlossen werden usw.

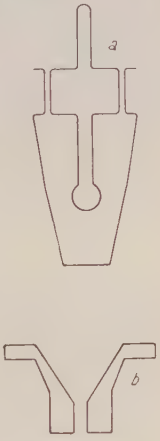


Abb. 2.

Die vorstehende Tabelle 1 zeigt das Verhalten einzelner Farben beim Glühen. Daß diese Angaben aber nicht immer zutreffen müssen und können, ist dadurch verursacht, daß man bei der Probenahme Substanzen mitbekommt, die mit der Farbe als solcher nichts zu tun haben (Grundierungsmittel, Holz, Leinwandfasern usw.) und daß sich viele Meister einer eigenen, oft recht geheimnisvollen Mischungstechnik bedienten. Daher darf aus der Glühprobe allein noch kein endgültiger Schluß gezogen werden.

Zum Nachweis der hauptsächlichen, bei Lösungsversuchen von Farben auftretenden gasförmigen Reaktionsprodukte, wie z. B. Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, dienen modifizierte, auf die Größe der jetzt meist benutzten Spitzröhrchen zugerichtete *Feigl*sche Apparate, wie sie Abb. 2 zeigt.

Feigl und *Krumholz*[13] zeigten, daß man beim Kohlensäurenachweis von der Anwendung eines Baryttropfens von Haus aus absehen muß, weil dieser durch die im Apparat eingeschlossene Luftkohlensäuremenge getrübt wird und eine Differenzierung verschieden starker Trübungen nicht möglich ist. Als geeignet hat sich die Umsetzung zwischen Carbonat und Kohlendioxyd erwiesen, welche gemäß

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3$$

zu Bicarbonat führt. Durch die Wahl eines geeigneten Indikators, welcher diesen Übergang anzeigt, kann die oben erwähnte Umsetzung zu einer mikrochemischen Farbreaktion gestaltet werden. Die ziemlich beträchtliche Empfindlichkeit dieses Nachweises wird durch die geeignete Konzentration der als Indikator dienenden Carbonat-Phenolphthalein-Lösung

so weit herabgesetzt, daß die im Apparat eingeschlossene Kohlensäuremenge noch keine Entfärbung hervorruft, jede weitere Kohlendioxydmenge aber zur Entfärbung führt. Als geeignete Konzentration wurde eine Mischung von 1 ml n/10-Natriumcarbonatlösung mit 2 ml 0,5%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung und 10 ml dest. ausgekochtem Wasser gefunden. Zur Ausführung dieses Nachweises wird die Probe in das Spitzröhrchen gegeben, mit drei Tropfen 2 n-Schwefelsäure versetzt und das in Abb. 2a gezeigte Verschlußstück, an dessen Glasknopf ein Tropfen der Reagenslösung* (40) aufgebracht wurde, aufgesetzt. Je nach vorhandener Carbonatmenge wird nach kürzerer oder längerer Zeit der rote Tropfen entfärbt. Gegebenenfalls kann man die Gasentwicklung durch Erwärmen beschleunigen. Dieser Nachweis wird aber durch das Vorhandensein von Sulfiden, Sulfiten, Thiosulfaten, Cyaniden, Fluoriden, Acetaten und Nitraten gestört. Daher muß vor dem Entwickeln des Kohlendioxyds unbedingt mit zwei bis drei Tropfen 10%igem Wasserstoffperoxyd (41) und vier bis fünf Tropfen Merkurichloridlösung (23) versetzt und dann erst mit 2 n-Schwefelsäure (39) angesäuert werden.

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff aus sulfidischen Farben wurde ebenfalls der *Feigl*sche Apparat zum Vorbild genommen. In den Schliff des Spitzröhrchens kommt hier aber statt des Aufsatzes ein genau eingeschliffenes Glastrichterchen, wie es Abb. 2b zeigt. Auf dieses wird ein mit einer Bleiacetatlösung (6) getränktes Filtrierpapierscheibchen gelegt, während die Probe im Spitzröhrchen mit etwas reinstem Zinkpulver (42) und Salzsäure (37a) versetzt wird. Das feuchte Filtrierpapier gestattet wohl den Durchgang der nicht reagierenden Gase und hält nur den Schwefelwasserstoff unter Bildung von nichtflüchtigem, schwarzem bzw. braunem Bleisulfid zurück.

Die eigentliche

mikrochemische Analyse

kann nach dem in Tabelle 2 angeführten Schema durchgeführt werden.

Um einen möglichst großen Nutzeffekt zu erzielen, ist es notwendig, nicht nur spezifische Reaktionen zur Erkennung der Elemente bzw. Elementgruppen heranzuziehen, sondern man muß trachten, die Gesamtmengen immer gering zu halten und so eine Fremdioneneinschleppung möglichst zu vermeiden. Die in den folgenden Zeilen niedergelegte Arbeitsvorschrift, die sich vorwiegend auf die Angaben *F. Feigls*[14] stützt, hat gegenüber den Angaben von *S. Augusti*[2] u. a., die immer *vorerst* die Zuordnung der Farbpartikelchen zu einer bestimmten Farbe voraussetzen, den Vorteil, daß hier auch unbekannte Farbmischungen vorliegen können, deren Farbton keiner bestimmten Klasse zugeteilt werden kann. Die

* Die Zahlen in ( ) geben immer die in Tabelle 4 angeführten Herstellungsvorschriften der Reagenzien an.

Auswahl einer bestimmten Kristallfällungsreaktion od. dgl. ist dann natürlich etwas schwierig. Allerdings können die Kristallfällungsreaktionen im allgemeinen empfindlicher gestaltet werden als gewöhnliche Tüpfelreaktionen, aber bei der Ausführung dieser Reaktionen in der von *G. Skalos*[15] angegebenen Akroform erreicht man fast immer dieselbe Empfindlichkeit als bei den mikroskopischen Reaktionen.

Tabelle 2. Trennungsgang.

Die Farbe wird mit konz. HCl und Bromwasser in der Hitze behandelt.

Der Rückstand kann enthalten: Pb, Ca, Ba, SO_4, SiO_2	Die Lösung A kann enthalten: Hg, Bi, As, Ni, Fe, Cr, Mn, Sn, Zn, Al, Pb, Sb, Cu, Co, Cd
Pb mit Essigsäure und Ammonacetat herausgelöst, Niederschlag wieder getrocknet und dann eine Na_2CO_3, K_2CO_3-Schmelze durchgeführt, wodurch die anderen Elemente in Lösung gehen	In dieser Lösung A können direkt nachgewiesen werden: Hg mit Diphenylaminobenzylidenrhodanin Bi mit Bleiacetat und Natriumstannit (induzierte Reaktion) As mit Magnesiamixtur Ni mit Dimethylglyoxim Fe mit Kaliumferrocyanid Cr mit Diphenylcarbazid Mn mit Soda-Salpeter-Schmelze Sn mit Kakothelin
	Die Lösung wird mit 25%iger Natronlauge im Überschuß versetzt, wobei sich die in überschüssiger Lauge löslichen Zinkate, Aluminate usw. bilden und in die Lösung B gehen
Die Lösung B enthält: Zn, Al, Pb, Sb	Der Niederschlag wird in konz. HCl gelöst und mit konz. NH_3 versetzt = Lösung C
Zn mit Dithizon Al mit Morinlösung Pb mit Ammonsulfid Sb mit Rhodamin B	Cu mit Benzoinoxim Co mit Nitroso-naphthol Cd mit Ammonsulfid

Aufschluß und Analyse der Farbe.

In ein großes Schliffspitzröhrchen kommt die Farbprobe, nachdem sie durch Extraktion vom Bindemittel weitgehend befreit und gereinigt wurde und wird mit 0,5 ml HCl (37a) zur Reaktion gebracht. Dann werden 2 ml Bromwasser (9) hinzugefügt und auf dem elektrischen Universalheizkörperstativ nach *G. Gorbach*[12]) vorsichtig erhitzt, wobei der

freiwerdende Bromwasserstoff mittels eines an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossenen, umgekehrten Trichters abgesaugt wird; die Anordnung ist aus Abb. 3 zu ersehen. Die Lösung wird bis auf zirka 0,3 bis höchstens 0,5 ml eingeengt und dann mit 1 ml doppelt destilliertem Wasser versetzt. Nach Abkühlen und eventuellem Zentrifugieren wird von etwa Ungelöstem abgetrennt.

In der so gewonnenen *Lösung A* kann unmittelbar auf folgende Elemente geprüft werden: Quecksilber, Wismut, Arsen, Nickel, Eisen, Chrom, Mangan und Zinn.

Quecksilber: Auf der Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Lösung mit fünf Tropfen einer 10%igen Natriumphosphatlösung (28) verrührt und ein Tropfen Dimethylaminobenzylidenrhodaninlösung (10) hinzugefügt.

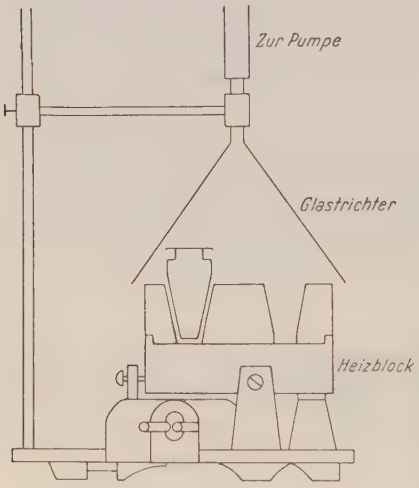


Abb. 3.

Rotfärbung zeigt Quecksilber an.

Bei hohen Quecksilberkonzentrationen tritt violette, bei sehr schwachen eine rosa Färbung auf.

Um eventuell vorhandenes Kupfer in unlösliches, hellgrünes, mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin nicht mehr reagierendes Kupferphosphat überzuführen, muß mit überschüssigem tertiärem Natriumphosphat versetzt werden.

Wismut: Auf eine Tüpfelplatte werden nacheinander je ein Tropfen der Probelösung, einer 5%igen Seignettesalzlösung (38) und einer 1%igen Bleiacetatlösung (6), sowie drei bis fünf Tropfen Natriumstannitlösung (29) gebracht.

Tritt eine Braun- oder Schwarzfärbung ein, so ist Wismut zugegen.

Hier wirken kleinste Wismutspuren induzierend auf die Reduktion des Bleis und gestatten, das Reaktionsschema

$$Pb(OH)_2 + Na_2SnO_2 = Pb + Na_2SnO_3 + H_2O$$

vorteilhaft anzuwenden, da durch die Anwesenheit von Wismut eine außerordentliche Beschleunigung eintritt. Bleisalze werden durch alkalische Stannitlösung bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam reduziert. Die Braun- bzw. Schwarzfärbung beruht hier auf der Ausscheidung von metallischem Blei und nicht etwa von Wismut.

Ist Quecksilber zugegen, so wird ein Tropfen der Lösung in einem Mikrotiegel abgeglüht, mit 2 n-Salzsäure versetzt und wie oben geprüft.

Arsen: Ein Tropfen der Probelösung wird in einem Mikrotiegel mit je ein bis zwei Tropfen Ammoniak (3), Wasserstoffperoxyd (41b) und Magnesiumchloridlösung (22) verrührt, langsam eingedunstet und dann erst geglüht. Hierauf wird der Glührückstand mit 1 bis 2 Tropfen einer sauren Zinnchlorürlösung (43) versetzt und gelinde erwärmt.
Die Abscheidung eines braun-schwarzen Niederschlages bzw. das Auftreten einer Braunfärbung beweist die Anwesenheit von Arsen.

Bei diesem Verfahren wird Arsen, auch wenn es als Sulfid, wie z. B. bei Auripigment, Realgar oder in sulfalkalischer Lösung vorgelegen hat, zuverlässig in glühfestes $Mg_2As_2O_7$ übergeführt, während sich die eventuell anwesenden Quecksilbersalze verflüchtigen.

Nickel: Auf der Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Lösung mit je einem Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd (41c), 5%iger Seignettesalzlösung (38), Dimethylglyoxim (11) und Natriumcarbonatlösung (27c) versetzt.
Es entsteht, besonders am Rand, ein roter Niederschlag.

Die Störung der Dimethylglyoximreaktion auf Nickel durch zweiwertiges Eisen und Kobalt wird mit Hilfe von Tartrat bzw. durch Überführung des Kobalts in seine dreiwertige Form mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd vor dem Dimethylglyoximzusatz hintangehalten. Infolge der geringen Oberflächenspannung des Alkohols wandert das rote Nickeldimethylglyoxim an den oberen Rand der Flüssigkeit.

Eisen: Ein Tropfen der Probelösung wird mit einem Tropfen 1%iger Kaliumferrocyanidlösung (18) auf der Tüpfelplatte vereinigt.
Eine Blaufärbung zeigt Eisen an.

Diese sogenannte Berliner-Blau-Reaktion ist, wenn auf der Tüpfelplatte ausgeführt, empfindlicher als die Kaliumrhodanidreaktion, wird aber von eventuell vorhandenen Kupfersalzen, welche ebenfalls einen Cyankomplex bilden können, gestört. Um diese Störung zu umgehen, muß vorerst das Ferriion zur Ferroform mit Hilfe von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat reduziert werden, wobei anwesendes Kupfer in die gegen Kaliumferrocyanid nicht reagierende Cuproform übergeführt wird. Hier gilt dann folgende Vorschrift:

Ein Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte nacheinander mit je einem Tropfen Kaliumjodidlösung (17a), Natriumthiosulfatlösung (31b) und Kaliumferrocyanid (18) versetzt.
Blaufärbung zeigt Eisen an.

Chrom: Auf der Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Lösung mit je einem Tropfen 2 n-Natronlauge (26b), Bromwasser (9) und Phenolwasser (34) versetzt, mit zwei Tropfen 2 n-Salzsäure (37b) angesäuert und ein Tropfen Diphenylcarbazid (12) hinzugefügt.
Blaufärbung zeigt Chrom an.

Diese Reaktion wird zwar durch Kobalt, Mangan, Nickel und Kupfer gestört, aber man hilft sich hier leicht durch Anstellen von Kontrollversuchen und durch das Abwarten eines entstandenen Niederschlages, denn es wird nur die *Färbung der Lösung* und nicht die des Niederschlages berücksichtigt. Es kann noch ein Gamma Chrom neben der 320fachen Menge Kobalt, Nickel, Kupfer und Mangan nachgewiesen werden.

Mangan: a)[16] Man dampft einen Tropfen der Lösung vorsichtig ein, nimmt den Rückstand mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge (26c) auf und dampft wieder ein. Der Rückstand wird mit einem Tropfen 1%iger Strychninlösung in Schwefelsäure aufgenommen.
Eine Blauviolettfärbung mit einem Stich ins Rote zeigt zweiwertiges Mangan an.
b)[17] Mangan kann auch sehr gut mit Hilfe der Soda-Salpeterschmelze nachgewiesen werden. (Grüne Schmelze.)

Die bei den klassischen Tüpfelreaktionen nach *Feigl* bzw. nach Versuchen von *S. Pickholz*[18] auftretenden Störungen gestatten es vorderhand noch nicht, die unerwünschten Elemente zu maskieren, um so die Benzidinreaktion durchführen zu können.

Zinn: In einem kleinen Spitzröhrchen werden zwei Tropfen der Probelösung mit drei Tropfen konzentrierter Salzsäure (37a) und etwas Zinkpulver (42) versetzt, gekocht und zentrifugiert. Wenn die Lösung klar ist, so werden mit einer Kapillarpipette ein oder zwei Tropfen auf eine Tüpfelplatte pipettiert und mit Kakothelin (20) zur Reaktion gebracht. Ist die Lösung nicht klar, so muß sie zuerst filtriert werden.
Eine Violett- bis Rotfärbung zeigt Zinn an.

Diese Reaktion ist in weitem Maße spezifisch, da außer Vanadin andere Metallsalze mit Kakothelin nicht reagieren, so daß sogar eine mit Eisendraht reduzierte Zinnlösung die Farbreaktion liefert.

Um Zink, Aluminium, Blei und Antimon mittels Tüpfelreaktionen nachweisen zu können, werden diese Elemente mit überschüssiger Natronlauge in die entsprechenden, in Lauge leichtlöslichen Zinkate, Aluminate, Plumbite bzw. Stibiate übergeführt und so von den anderen Elementen abgetrennt.

Hierzu dient folgende Vorschrift:
Die Lösung oder ein Teil derselben wird tropfenweise mit 25%iger Natronlauge (26a) bis zur bleibenden Fällung versetzt, noch weitere

5 bis 6 Tropfen hinzugefügt, 1 Minute lang gekocht, abgekühlt und zentrifugiert. Die über der Fällung stehende Lösung (B) wird abgehebert und kann auf Zink, Aluminium, Blei und Antimon untersucht werden.

Zink: In einem kleinen Spitzröhrchen wird ein Tropfen der so gewonnenen Lösung mit 2 bis 3 Tropfen Dithizon (13) versetzt und kräftig geschüttelt.
Bei Anwesenheit von Zink schlägt die grüne Farbe der Reagenslösung nach Purpurrot um.

Diese Reaktion, die sowohl in neutraler, alkalischer als auch in essigsaurer Lösung stattfindet, wird von gleichzeitig anwesenden Al-Salzen nicht, wohl aber durch Bleisalze gestört. Wenn Blei vorhanden, so ist folgende Reaktion[16] zu empfehlen:

Ein Tropfen der Lösung wird auf einem Uhrglas oder einem mit einer Vertiefung versehenen Objektträger unter gelindem Erwärmen verdampft. Der Rückstand wird mit einem Tropfen Essigsäure (14b) aufgenommen, je ein Tropfen einer zirka 1%igen Kupfersulfatlösung (21) und Ammonmercurirhodanidlösung (44) hinzugefügt.
Ein violetter Niederschlag zeigt Zink an.

Aluminium: Auf einer Glastüpfelplatte, unter welcher sich ein schwarzes Papier befindet, wird ein Tropfen der Lösung B mit drei Tropfen 2 n-Essigsäure (14b) und einem Tropfen Morinlösung (24) versetzt.
Grüne Fluoreszenz, deren Intensität mit der Aluminiumkonzentration zunimmt, zeigt dieses Element an.

Die an sich schon hohe Empfindlichkeit dieser Reaktion kann mit Hilfe einer Analysenquarzlampe noch um 2 bis 3 Zehnerpotenzen gesteigert werden.

Blei: Auf der Tüpfelplatte werden einige Tropfen der Lösung B mit 5 Tropfen Kaliumcyanid (45a) versetzt und hierauf mit einem Tropfen Ammonsulfid (5) verrührt. Eine entstehende Braunfärbung oder braune Fällung zeigt Blei an.

Der Zusatz von Kaliumcyanid erfolgt zwecks Maskierung von eventuell in Lösung gegangenem Kupfer, da es möglich ist, daß ein Teil des gefällten Cuprihydroxydes sich in der starken Alkalilauge — unter Bildung Cupritionen: CuO_2'' bzw. $CuOH'$ — löst. Durch Zusatz von KCN kann infolge der Überführung in weißes Cuprocyanid das Kupfer vollkommen maskiert werden.

Antimon: Auf einer Tüpfelplatte wird in eine größere Vertiefung 1 ml einer Lösung von Rhodamin B (36) gegeben und in diese ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung.

Bei Anwesenheit von Antimon verfärbt sich die ursprünglich hellrote, fluoreszierende Farbstofflösung nach violett.

Nach dem vorher erfolgten Trennungsgang wird dieses Reaktion nicht gestört.

Um die Lösung C, in welcher Kupfer, Kobalt und Kadmium nachgewiesen werden kann, zu erhalten, wird folgendermaßen vorgegegangen:

Der mit Natronlauge erhaltene Niederschlag wird mit wenig Tropfen Salzsäure (37a) versetzt und gelöst, mit überschüssigem konz. Ammoniak (3) gefällt, zentrifugiert, abgehebert und untersucht.

Kupfer: Ein Tropfen dieser Lösung wird auf Tüpfelpapier gebracht, schwach erwärmt und mit Benzoinoxim (8) angetüpfelt. Eine Grünfärbung, die bisweilen auch schmutziggrün sein kann, zeigt Kupfer an.

Große Mengen an Kupfer werden schon durch eine azurblaue Färbung der ammoniakalischen Lösung angezeigt, da sich der vorerst gebildete hellgrüne Niederschlag außerordentlich leicht unter Komplexbildung im Überschuß des Fällungsmittels löst.

Kobalt: Auf der Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Lösung C mit zwei Tropfen 2 n-Salzsäure (37b), einem Tropfen 10%iger Kaliumjodidlösung (17b) und hierauf mit etwas festem Natriumsulfit (30) versetzt, verrührt, ein Tropfen α-Nitroso-β-naphthol (32) und 2 bis 3 Tropfen Natriumacetat (25) zugefügt.
Eine Braunfärbung zeigt Kobalt an.

Ferri-, Uranyl-, Kupfer- und Palladiumsalze liefern mit Nitrosonaphthol ebenso wie die Kobaltsalze unlösliche, farbige Verbindungen. Kaliumjodid wird zur Maskierung des Kupfers hinzugefügt während dreiwertiges Eisen entweder mit Natriumphosphat oder mit Natriumthiosulfat maskiert werden kann. Uranyl- und Palladiumsalze sind in der Analyse der Pigmentfarben kaum zu erwarten.

Kadmium: 2 bis 3 Tropfen der Lösung C werden in einem kleinen Spitzröhrchen mit einigen Tropfen 10%iger Kaliumcyanidlösung (45b) versetzt, auf dem Universalheizkörperstativ zum Sieden erhitzt und nachdem die Probe etwas abgekühlt ist, ein Tropfen Ammonsulfid (5) hinzugefügt.
Je nach vorhandener Kadmiummenge entsteht eine gelbe Fällung oder Trübung.

Der *Rückstand*, welcher meist bei weißen und anderen Farben, die durch die Salzsäure-Bromwasser-Behandlung nicht wesentlich angegriffen werden, verbleibt und aus unlöslichen Sulfaten (Barytweiß, Mühlhausener Weiß, Gips usw.), Silikaten, seltener aber auch aus hochgeglühten Eisen-, Aluminium- oder Bleioxyden besteht, wird wie folgt behandelt:

In einem kleinen Mikroplatintiegel wird der Rückstand mit zwei Tropfen Essigsäure (14a) und 2 Tropfen Ammonacetat (2) versetzt und schwach erwärmt, wodurch Bleisulfat unter Bildung von wenig dissoziiertem bzw. komplexem Bleiacetat in Lösung geht. Wird nun in diese Suspension ein Streifchen Filtrierpapier etwa 10 Minuten eingetaucht, so steigt das Bleisalz infolge der Kapillarwirkung des Papiers mit dem Lösungsmittel in den Fasern des Filtrierpapiers empor und kann nach Anblasen mit Schwefelwasserstoff bzw. nach Antüpfeln mit Ammonsulfid (5) an der Bildung von Bleisulfid erkannt werden.

Ist kein Blei vorhanden, so wird der Rückstand getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten mit der drei- bis vierfachen Menge Natrium- und Kaliumcarbonat (27a bzw. 48) vermengt und vorsichtig aufgeschmolzen. Die so erhaltene Schmelze wird in einem Spitzröhrchen mit Wasser erwärmt und dann zentrifugiert. Nach Abgießen der Lösung wird der Rückstand zunächst mit Wasser gewaschen und, um einen reinen Rückstand zu erhalten, wenn nötig, auch filtriert. Nun wird er in verdünnter Salzsäure (37b) gelöst und kann so weiter untersucht werden, und zwar vorwiegend auf Erdalkalien. Man kann sich dabei sowohl der Tüpfelreaktionen als auch sehr vorteilhaft der Flammenfärbungen bedienen. Bariumsalze liefern hierbei eine grüne Flamme, während Calcium die Flamme ziegelrot, Strontium purpurrot anfärbt. Im Filtrat befinden sich die Schwefelsäure als Natriumsulfat und die Silikate als wasserlösliche Alkalisilikate.

Kieselsäure wird wie folgt mikrochemisch nachgewiesen:

Ein Tropfen der Lösung wird in ein kleines Spitzröhrchen, Ammonmolybdat (4) enthaltend, gegeben, abzentrifugiert und die über dem Niederschlag stehende Lösung mittels einer Kapillarpipette in einen Mikrotiegel gebracht, dort schwach erwärmt und nach dem Erkalten zwecks Zerstörung kleiner Reste von eventuell entstandenem Ammonphosphormolybdat mit zwei Tropfen einer 1%igen Oxalsäurelösung (33) versetzt, hierauf ein Tropfen Benzidinlösung (7) und einige Tropfen Natriumacetat (25) hinzugefügt.

Eine Blaufärbung zeigt Kieselsäure an.

Das *Sulfation* wird folgendermaßen nachgewiesen:

Zwei Tropfen des Filtrates werden auf einem kleinen Uhrglas eingedampft, der so erhaltene Rückstand mit einem Tropfen Salpetersäure (46) aufgenommen und wieder vorsichtig eingedampft und dann zusammen mit einem Tropfen Mercuriacetat (47) erwärmt. Wird nun ein deutliches Gelbwerden beobachtet, so ist Sulfation anwesend.

Nun kann es aber vorkommen, daß die Konzentrationen der einzelnen nachzuweisenden Elemente derart gering sind, daß die üblichen Tüpfel-

reaktionen nicht oder nur undeutlich gelingen. In diesem Fall kann man zur weiteren Überprüfung die von *G. Skalos*[15] ausgearbeitete Arbeitsweise der „Akroreaktionen" sehr gut anwenden. Es wird hierbei die Empfindlichkeit einer Reaktion durch Konzentrierung der in Lösung befindlichen Substanz auf winzigster Oberfläche einer besonders zugeschnittenen Filtrierpapierspitze beträchtlich gesteigert. Um nun die Probelösung und das Reagens in der Spitze des Filtrierpapiers auf enger Oberfläche zu vereinen, wobei aber trotzdem die Reaktion sehr gut beobachtbar bleibt, kann man je nach Zweckmäßigkeit im Einzelfall verschiedene Wege wählen.

1. Man konzentriert einen Tropfen normaler Größe in einem Glasschälchen (womöglich aus Jenaer oder Pyrex-Glas) über abgeschirmter Flamme oder auf dem Elektroheizblock so weit, daß er in der äußersten Spitze des mit der Pinzette[19] gehaltenen Filtrierpapierstreifchens vollständig aufgesaugt wird. Dann wird die feuchte Filterspitze vorsichtig getrocknet und anschließend das Reagens aufgesaugt. Man kann auch zuerst die Filtrierpapierspitze mit dem Reagens imprägnieren und dann die Probelösung aufsaugen.

2. Wurde der Tropfen zur Trockene verdampft, so wischt man den Rückstand mit Hilfe eines Glasstäbchens in die mit dem Reagens oder mit Wasser befeuchtete Spitze. Nähere Einzelheiten darüber siehe bei *G. Skalos*[15] und *H. Malissa*.[19]

Über die Zusammensetzung und das zeitliche Auftreten der Farben.

Die Analyse der Farben allein kann weder dem Künstler noch dem Kunsthistoriker, aber auch nicht dem Chemiker oder Sachverständigen alles sagen. Um wirklich in die Materie der Malkunst Einblick nehmen zu können, sind mindestens noch zwei weitere, wichtige Faktoren zu berücksichtigen.

Wenn man eine Farbe oder ein Farbplättchen betrachtet und über die „Farbe" eindeutige Aussagen (z. B. „rot", „blau" usw.) machen kann, so ist es wesentlich, sich 1. darüber zu orientieren, welche Elemente für diese Farbwirkung verantwortlich zu machen sind, und 2. eine Übersichtstafel über die historische Verwendung der Farbe zu besitzen. Solche Tabellen zusammen mit anderen kunsthistorischen Kenntnissen, mit mikrochemischen und physikalischen Analysenmethoden* helfen mit, Licht in manche dunkle und verworrene Angelegenheit zu bringen.

Die folgende Tabelle der chemischen Zusammensetzung von anorganischen Farben und deren zeitliches Auftreten wurde aus den Werken *Lunge-Berl*,[20] *A. Eibner*[6] und dem *Konsthandboken*[21] zusammengestellt.

* Eine Arbeit über physikalische Analysenmethoden ist in Vorbereitung.

Tabelle 3.

Farbe	Chem. Zusammensetzung	Wichtigste Ionen	Verwendungsbeginn
Weiß.			
Bleiweiß	$2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + PbCO_3$	$Pb^{\cdot\cdot}$, CO_2''	Antike
Mühlhausener Weiß	$PbSO_4$	$Pb^{\cdot\cdot}$, SO_4''	
Zinkweiß	ZnO	$Zn^{\cdot\cdot}$	1786 bzw. 1854
Lithopon	$ZnS + BaSO_4$	$Zn^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, SO_4'', S''	1874
Kreide	$CaCO_3$	$Ca^{\cdot\cdot}$, CO_3''	Antike
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca^{\cdot\cdot}$, SO_4''	Antike
Barytweiß	$BaSO_4$	$Ba^{\cdot\cdot}$, SO_4''	ca. 1830
Kalk	$Ca(OH)_2$	$Ca^{\cdot\cdot}$	Antike
Kaolin, weißer Bolus usw.	$Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2H_2O +$ $+CaSO_4$, Fe, Spuren	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, SiO_2'' (SO_4'' u. a.)	Antike
Titanweiß	TiO_2	$Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	ca. 1915
Zinnweiß, -asche	SnO_2 (Spuren)	$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Fe, Al, SiO_2	Antike ?
Quarz, Kieselgur	SiO_2, amorph	$SiO_3'' +$ Spuren	Antike
Tonerdemennige	Al_2O_3	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	?
Zirkonweiß	ZrO_2	$Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	?
Wolframweiß	$BaWO_4$ oder $CaWO_4$	$Ba^{\cdot\cdot}$, $(Ca^{\cdot\cdot})$, WO_4''	?
Antimonweiß	Sb_2O_3	$Sb^{\cdot\cdot}$, $(Sb^{\cdot\cdot\cdot})$	?
Rot.			
Roter Ocker, Bolus, rote Kreide	tonhaltige Verwitterungsprodukte eisenhaltiger Gesteine	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, SiO_3''	Antike
Engelrot, Eisenrot	Fe_2O_3	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Antike
Mennige	Pb_3O_4	$Pb^{\cdot\cdot}$	Antike
Zinnober, Vermilion	HgS	$Hg^{\cdot\cdot}$, S''	ca. 300 v. Chr. ?
Antimonzinnober	$2\,Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, S''	?
Realgar	As_2S_2	$As^{\cdot\cdot\cdot}$	Antike
Chromrot	$PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$	$Pb^{\cdot\cdot}$, CrO_4''	?
Rote Puzzolanerde	Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, SiO_3''	Antike
Kadmiumrot	CdS	$Cd^{\cdot\cdot}$, S''	1910-1920
Gebrannte Grünerde	CuO_2	$Cu^{\cdot\cdot}$	Antike
Nelkenfarbe, Pinkred	Chromstannat od. auch $Au_2O_2 \cdot 2\,Sn_2O_2 \cdot xH_2O$	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, (Sn, Au)	?
Gelb.			
Gelbe Ocker, Sienaerde	Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, H_2O	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Antike
Chromocker, -gelb	$PbCrO_4$, ev. + nat. Ocker	$Pb^{\cdot\cdot}$, CrO_4''	1809

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

Farbe	Chem. Zusammensetzung	Wichtigste Ionen	Verwendungsbeginn
Zinkgelb	$ZnCrO_4 \cdot 2Zn(OH)_2$	$Zn^{\cdot\cdot}$, CrO_4''	1809
Barytgelb, gelbes Ultramarin	$BaCrO_4$	$Ba^{\cdot\cdot}$, CrO_4''	1800 ca.
Marsfarben, künstl. Ocker	Eisenhydroxyd bzw. ein Partialhydrat + + $CaSO_4$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, SO_4''	1800 ca.
Auripigment	As_2S_3	$As^{\cdot\cdot\cdot}$, S''	Antike
Neapelgelb	$Pb(SbO_3) \cdot 2PbO$	$Pb^{\cdot\cdot}$, SbO_4''	1702 bzw. 1437
Massicot, Litharge, Bleiglätte	PbO	$Pb^{\cdot\cdot}$	Antike
Kadmiumgelb	CdS	$Cd^{\cdot\cdot}$, S''	1829
Kadmiumchromgelb	$CdCrO_4 \cdot Cd(OH)_2$	$Cd^{\cdot\cdot}$, CrO_4''	?
Kobaltgelb	$Co(NO_2)_6 \cdot 6KNO_2 \cdot \cdot 3H_2O$	$Co^{\cdot\cdot}(K^{\cdot})$	1840
Calciumgelb, Gelbin	$CaCrO_4 \cdot Ca(OH)_2 \cdot \cdot 2H_2O$	$Ca^{\cdot\cdot}(CrO_4'')$	?
Braun.			
Umbra, Braunocker, Türkischbraun	Fe_2O_3, Mn_2O_3, Al_2O_3	$Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Antike
Kasseler Braun, Van-Dyk Braun	Braunkohle + Ton + +Eisen + Mangan	Glühen	Mittelalter
Bister	Kohle	Glühen	Antike
Manganbraun-Bister	$Mn(OH)_3$ + ev. Humus	$Mn^{\cdot\cdot}$	Antike ?
Berlinerbraun	$Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + FeC_2$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	nach 1704
Bleibraun	PbO_2	$Pb^{\cdot\cdot}$	Antike ?
Grün.			
Grünerde	$X_2Y_2(Si,Al)_8O_{22}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	Antike
Veronerser Grün	X = Ca, Na, Mn, Fe Y = Mg, Fe, Al, Mn, Ti		
Kobaltgrün	$CoO \cdot 5ZnO$	$Co^{\cdot\cdot}$	1780
Malachitgrün, Berggrün, grün verditer	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	$Cu^{\cdot\cdot}$, CO_3''	Antike
Bremer Grün	$Cu(OH)_2$	$Cu^{\cdot\cdot}$	1778
Grünspan, Verdigris	$Cu(C_2H_3O_2) \cdot H_2O$	$Cu^{\cdot\cdot}$, CH_3COO'	Antike
Schweinfurtergrün, Emeraldgrün	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot \cdot 3Cu(AsO_2)_2$	$Cu^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$	1795
Scheeles Grün	$2CuO \cdot As_2O_3 \cdot 3H_2O$	$Cu^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$	1788
Viridian, Chromoxydgrün	Cr_2O_3	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	1828
Chromgrün	Mischung von		
	a) $PbCrO_4 + Fe(CN)_6$	$Pb^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, CrO_4''	ca. 1830
	b) $ZnCrO_4 + Fe(CN)_6$	$Zn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, CrO_4''	

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

Farbe	Chem. Zusammensetzung	Wichtigste Ionen	Verwendungsbeginn
Marsgrün	Pariserblau + Marsgelb	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $(Ca^{\cdot\cdot})$	?
Blau.			
Pariser Blau, Berliner Blau (Eisenblau)	$Fe_7(CN)_{18}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	1704
Smalte	Kaliumkobaltsilikat	$Co^{\cdot\cdot}(K^{\cdot})$	Antike bzw. 1500
Ultramarin, Lapislazuli	$Na_2S_3 \cdot 3NaAlSiO_4$	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$, S''	Antike bzw. 1828
Bremer Blau	$Cu(OH)_2$	$Cu^{\cdot\cdot}$	ca. 1700
Kobaltblau	$CoO \cdot Al_2O_3$	$Co^{\cdot\cdot}(Al^{\cdot\cdot\cdot})$	1795
Azurit, Bergblau, Kupferlasur	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	$Cu^{\cdot\cdot}$, CO_3''	Antike
Coeruleum, Himmelsblau	$CoSnO_3$, bzw. $CoOMgOSnO_2$	$Co^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$	1860
Ägyptischblau	$CaO \cdot CuO \cdot SiO_2$	$Ca^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, SiO_3''	Antike
Kalkblau, Neuwieder Blau	$2CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot 3Cu(OH)_2$	$Ca^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, SO_4''	ca. 1700
Chromblau	Schmelzprodukt von $SiO_2 + K_2Cr_2O_7$	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, SiO_3''	?
Violett.			
Kobaltviolett	a) $Co_3(PO_4)_2$	$Co^{\cdot\cdot}$, PO_4'''	1857
	b) $Co_3(AsO_4)_2$	$Co^{\cdot\cdot}$, AsO_4'''	1859
Eisenviolett	rotviolette Sorte von Eisenoxyd	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Mittelalter od. früher
Violettes Ultramarin	Gemenge von blauem u. rotem Ultramarin	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$, SiO_3''	
Schwarz.			
Graphit, Plumbago, Pottlot, Mineralschwarz, Schwarzerde, schwarze Kreide, Schieferschwarz	Kohlenstoff, SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO, Al_2O_3, S	Glühen, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, SiO_3''	Antike
Beinschwarz, Spodium, Animalschwarz, Knochenkohle, Elfenbeinschwarz	$Ca_3(PO_4)_2$, C, $CaCO_3$, $CaSO_4$, Mg, Fe, S, N	Glühen, $Ca^{\cdot\cdot}$	Antike
Vegetalschwarz	ähnlich wie oben	Glühen	Antike
Lampenschwarz	fast reiner Kohlenstoff	Glühen	Antike

Tabelle 4. Zusammenstellung der notwendigen Reagenzien.

Reagens	Konzentration bzw. Herstellung
(1) Aqua dest.	doppelt destilliert
(2) Ammonacetat	p. a., gesättigte wäßrige Lösung
(3) Ammoniak	p. a., konzentriert
(4) Ammonmolybdat	5 g Ammonmolybdat p. a. werden in 100 ml Wasser kalt gelöst und in 35 ml Salpetersäure p. a. (D = 1,2) gegossen
(5) Ammonsulfid	ca. 2 n
(6) Bleiacetat	p. a., 1%ige wäßrige Lösung
(7) Benzidin	0,05 g Benzidinbase (oder Chlorhydrat) werden in 10 ml Essigsäure (möglichst frisch) aufgelöst und mit Wasser (dest.) auf 100 ml aufgefüllt. In Verwendung darf nur eine vollkommen klare Lösung kommen. Filtrieren!
(8) Benzoinoxim	5%ige, alkoholische Lösung
(9) Bromwasser	Brom wird in dest. Wasser solange eingetropft, bis sich am Boden des Gefäßes auch nach längerem Schütteln noch immer ungelöstes Brom befindet
(10) Dimethylaminobenzylidenrhodanin	gesättigte alkoholische Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin
(11) Dimethylglyoxim	1%ige alkoholische Lösung
(12) Diphenylcarbazid	1%ige alkoholische Lösung
(13) Dithizon	1—2 mg Dithizon werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst
(14a) Essigsäure	Eisessig, 98—100% p. a.
(14b) Essigsäure	2 normal
(15) Glycerin	reinst, möglichst wasserfrei
(16) Kalilauge	2 normal
(17a) Kaliumjodid	p. a., 1%ige wäßrige Lösung
(17b) Kaliumjodid	p. a., 10%ige wäßrige Lösung
(18) Kaliumferrocyanid	1%ige wäßrige Lösung
(19) Kaliumrhodanid	p. a., 1%ige wäßrige Lösung
(20) Kakothelin	gesättigte wäßrige Lösung. In Verwendung darf nur eine filtrierte Lösung kommen
(21) Kupfersulfat	p. a., 1%ige wäßrige Lösung
(22) Magnesiumchlorid	p. a., 10%ige wäßrige Lösung
(23) Mercurichloridlösung	p. a., gesättigte wäßrige Lösung
(24) Morin	gesättigte Lösung von Morin in reinstem Methylalkohol!
(25) Natriumacetat	gesättigte wäßrige Lösung
(26a) Natronlauge	25%ig, p. a.
(26b) Natronlauge	2 normal
(26c) Natronlauge	0,05 normal
(27a) Natriumcarbonat	p. a., fest, pulverförmig
(27b) Natriumcarbonat	1%ige wäßrige Lösung
(27c) Natriumcarbonat	gesättigte wäßrige Lösung

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

Reagens	Konzentration bzw. Herstellung
(28) Natriumphosphat	p. a. tert., 10%ige wäßrige Lösung von tertiärem Natriumphosphat
(29) Natriumstannitlösung	a) Lösung von 5 g Zinnchlorür in 5 ml konz. Salzsäure p. a. wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt b) 25%ige Natronlauge Die Stannitlösung wird — da nicht haltbar — kurz vor Gebrauch durch Mischen gleicher Volumina von a und b hergestellt
(30) Natriumsulfit	p. a., fest, pulverförmig
(31a) Natriumthiosulfat	p. a., fest, feinst pulverisiert
(31b) Natriumthiosulfat	1%ige wäßrige Lösung
(32) α-Nitroso-β-naphthol	1%ige Lösung von Nitrosonaphthol in Aceton!
(33) Oxalsäure	1%ige wäßrige Lösung
(34) Phenol	entweder als Phenolwasser oder Phenolkriställchen
(35) Phenolphthaleinlösung	0,1%ige alkoholische Lösung
(36) Rhodamin B	0,01 g Tetraäthylrhodamin werden in 100 ml Wasser gelöst
(37a) Salzsäure	p. a., konzentriert
(37b) Salzsäure	2 normal
(38) Seignettesalzlösung	5%ige wäßrige Lösung
(39a) Schwefelsäure	p. a., konzentriert
(39b) Schwefelsäure	2 normal
(40) Soda-Phenolphthaleinlösung	1 ml einer 0,1 n-Sodalösung wird mit 2 ml 0,5%iger Phenolphthaleinlösung (alkoholisch) und 10 ml Wasser (ausgekocht) versetzt
(41a) Wasserstoffperoxyd	p. a., 30%ig
(41b) Wasserstoffperoxyd	10%ig
(41c) Wasserstoffperoxyd	3%ig
(42) Zinkpulver	feinst, für forensische Zwecke!
(43) Zinnchlorürlösung	p. a., gesättigte Lösung von Zinnchlorür in 35%iger Salzsäure
(44) Ammonmercurisulfocyanatlösung	30 g Mercurichlorid, p. a., und 33 g Ammonsulfocyanid (Ammonrhodanid) p. a., werden in 50 ml Wasser aufgelöst
(45) Kaliumcyanidlösung	p. a., 10%ige wäßrige Lösung
(46) Salpetersäure	p. a., konzentriert
(47) Mercuriacetatlösung	p. a., gesättigte, wäßrige Lösung
(48) Kaliumcarbonat	p. a., fest, feinst pulverisiert

Zusammenfassung.

Als wesentlichstes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist das in der Tabelle 2 angeführte Trennschema zu nennen, welches gestattet, die zwanzig in der Maltechnik wichtigsten und häufigsten Elemente in *einem* Analysengang nachzuweisen. Hierbei wurden, wenn nicht durch Literatur-

hinweise gekennzeichnet, andere Nachweisreaktionen angeführt, die *Feigl*schen Tüpfelreaktionen in weitestem Maße herangezogen und so ein weiterer Beweis erbracht, daß es sehr wohl möglich ist, ganze Trennungsgänge im Mikromaßstab, rascher und einfacher als dies in der Makroanalyse der Fall ist, durchzuführen. Zur weiteren Herabsetzung der Empfindlichkeitsgrenzen wurden die von *G. Skalos* angegebenen „Akroreaktionen" herangezogen. Wo eine Filtration notwendig war, wurde diese nach dem *Gorbach*schen Verfahren[22] durchgeführt. Weiters wird, um die Auffindung der charakteristischen Ionen zu erleichtern, eine tabellarische Übersicht über die mögliche chemische Zusammensetzung der Farben verbunden mit chronologischen Daten gebracht.

Der Verfasser dankt seinem Lehrer, akademischem Maler Prof. *Heinrich Prohaska*, für die außerordentliche Förderung und Unterstützung, sowie Herrn Dekan Prof. Dr. *G. Jantsch* und Prof. Dr. *G. Gorbach* für die Ermöglichung der Arbeit.

Summary.

The essential result of this study is the separation scheme given in Table 2, which permits the detection, in a single analytical procedure, of the twenty most important and most frequent elements used by artists. When not indicated by literature references, other detection reactions were mentioned, the *Feigl* spot reactions were drawn on to the fullest extent. Thus a further proof was given that it is entirely possible to accomplish entire separation procedures on a micro-scale more rapidly and simpler than by macroanalytical methods. The „acro-reactions" given by *G. Skalos* were employed to lower the sensitivity limits still more. When a filtration was necessary, the *Gorbach* procedure was used. A tabular review of the possible chemical composition of the pigments together with chronological data is also given to facilitate the discovery of the characteristic ions.

Résumé.

Le point le plus saillant et important de ce travail est le schéma de séparation du Tableau 2, dans lequel les vingt éléments les plus fréquents et les plus importants des peintures sont décelables dans une seule analyse. De nouvelles réactions ont été employées lorsque la littérature n'en mentionnait pas; le plus souvent les réactions sur gouttes à la manière de *Feigl* ont servi. Ceci démontre que des marches de séparation analytiques à l'échelle microchimique plus rapides et plus simples qu'en macroanalyse sont toujours possibles. Les limites de sensibilité ont été fixées grace l'„Akroreaction" de *G. Skalos*. On se sert de la méthode de *Gorbach* pour les filtrations nécessaires. Pour faciliter la détection des ions caractéristiques, il est donné un tableau synoptique de la composition chimique des couleurs en relation avec les données chronologiques.

Literatur.

[1] *H. Hetterich*, Mikrochem., Emich-Festschrift 152 (1930); **10**, 152 (1931); **10**, 379 (1932).

[2] *S. Augusti*, Mikrochem. **17**, 1, 344 (1935); **19**, 230 (1936); **20**, 65 (1936); Mikrochim. Acta **2**, 47 (1937); **3**, 239 (1938); Mikrochem. **30**, 237, 273 (1942).

[3] *E. Baier*, Z. angew. Chem. **52**, 533 (1939).
[4] *F. Müller-Skjold*, Z. angew. Chem. **52**, 533 (1939); **53**, 139 (1940).
[5] *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **9**, 149 (1937).
[6] *A. Eibner*, Entwicklung und Werkstoffe der Wandmalerei vom Altertum bis zur Neuzeit. München: B. Heller. 1926. Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei. München: B. Heller. 1928.
[7] *S. Augusti*, Mikrochim. Acta **3**, 243 (1938).
[8] *F. E. C. Scheffer*, L'Examen Chimique des Tableaux. Mousion **13—14**, 93 (1931).
[9] *P. Klinger*, Arch. Eisenhüttenw. **12**, 65 (1938).
[10] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, S. 78. Berlin: Julius Springer. 1924.
[11] *H. Hetterich*, Mikrochem. **10**, 380 (1932).
[12] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 309 (1943).
[13] *F. Feigl* und *P. Krumholz*, Mikrochem. **8**, 131 (1930).
[14] *F. Feigl*, Qualitative Mikroanalyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1931.
[15] *G. Skalos*, Mikrochem. **31**, 263 (1943).
[16] *S. Augusti*, Mikrochem. **17**, 7 (1935).
[17] *F. P. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, 16. Aufl., Bd. I, S. 155. Wien: Franz Deuticke. 1939.
[18] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests. New York-Amsterdam: Elsevier Publishing Comp. 1947.
[19] *H. Malissa*, Mikrochem. **34**, 393 (1949).
[20] *Berl-Lunge*, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. V, S. 1006 ff.
[21] *Konsthandboken*, Stockholm: Forumverlag A/B. 1948.
[22] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 109 (1943).

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Firma A. Zankl Söhne, Graz, Lack- und Farbenwerke.

Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. I.

Von

H. Flaschka.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. November 1949.)

Die anfängliche Problemstellung, die zu dieser Untersuchung führte, war, eine Mikroschnellmethode zur Eisengehaltbestimmung von Oxydrot, Ocker und ähnlichem Material auszuarbeiten, die hinsichtlich Genauigkeit den üblichen technischen Anforderungen genügt. Während der Entwicklung ergab sich, daß trotz der großen Einfachheit der Methode die Genauigkeit der erzielten Resultate auch strengeren Ansprüchen genügt, worüber im nachstehenden berichtet wird.

In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle liegt das Eisen in seiner dreiwertigen Form vor und kann daher auf jodometrischem oder titanometrischem Wege bestimmt werden. Beide Methoden finden bekannter Schwierigkeiten wegen nur in beschränktem Umfange Anwendung. Man beschreitet lieber den Umweg, das Eisen-(3) zu reduzieren und mit Oxydationsmitteln zu titrieren. Dies um so mehr, als man sich hierbei den Vorteil absolut titerbeständiger Maßlösungen zunutze machen kann. Für die Reduktion stehen hierbei drei hauptsächlich geübte Methoden zur Verfügung: Die heute wegen ihrer Langwierigkeit kaum mehr gebrauchte Reduktion mit Zink nach *Marguerite*, die bei uns meist verwendete Reduktion nach *Zimmermann-Reinhardt* und der in Amerika fast ausschließlich benutzte Reduktor nach *Jones*. Die Übertragung aller dieser Methoden in den Mikromaßstab wurde mit mehr oder weniger guten Ergebnissen von verschiedenen Autoren durchgeführt.

Daneben existiert eine wenig geübte, weil apparativ etwas umständliche Methode. Es ist dies die Reduktion mit flüssigen Amalgamen, die durch japanische Forscher* entwickelt wurde. Im Reduktor nach *Someya*

* Eine Zusammenfassung über die Arbeiten mit den Zitaten der Originalarbeiten findet sich bei *Kolthoff* l. c.

Mikrotitrationen auszuführen, ist jedoch keineswegs einfach. Ein geeigneteres Gerät wurde jedoch unseres Wissens nicht entwickelt, soferne man von dem durch *J. Mika* geschaffenen Reduktor, der max. nur 5 ml faßt, absieht. Die schon bei *Kolthoff*[2] angeführten Vorteile der Methode ließen es aber als durchaus lohnenswert erscheinen, in dieser Richtung zu arbeiten. Dies um so mehr als damit eine *technisch* hervorragend brauchbare Methode zu erwarten war, d. h. eine Methode, die in möglichst kurzer Zeit ohne Aufwand an besonderen oder teuren Chemikalien ausreichend genaue Werte liefert.

Die Reduktion.

Der in nebenstehender Abbildung dargestellte Reduktor besteht aus einem starkwandigen Kölbchen *A* von 50 bis 60 ml Fassungsraum. Das Kölbchen ist durch einen genau passenden Schliffstopfen verschließbar. In ungefähr zwei Drittel der Höhe ist ein fast halbkreisförmig gekrümmtes Glasrohr angeschmolzen, das in die Kugel *B* mit zirka 2 cm Durchmesser mündet. An die Kugel schließt sich nach oben ein verjüngter Ansatz an, auf dem der Hahn *H* sitzt. Mit einem kleinen Stückchen Gummischlauch läßt sich hinter dem Hahn ein Trichterchen aufsetzen, dessen ungefähre Maße der Zeichnung entnommen werden können.

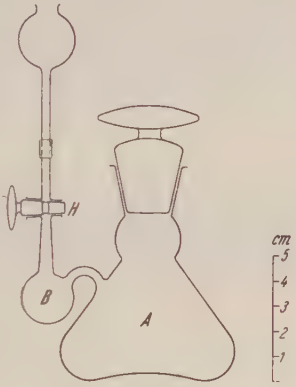


Abb. 1. Mikroreduktor.

Der Reduktor wird mit Zinkamalgam (3%ig) beschickt, und zwar mit einer Menge, die ausreicht, die Kugel *B* halb zu füllen. Sodann wird die Probelösung zugegeben und mit ein bis zwei Spatelspitzen voll Natriumhydrogencarbonat versetzt. Nun gibt man verdünnte (4 bis 6 n) Salzsäure zu, bis sich die anfangs gebildete Trübung eben löst und verschließt rasch mit dem Schliffstopfen. Der Hahn *H* ist offen. Das sich entwickelnde Kohlendioxyd treibt die Luft aus Lösung und Apparatur. Hat das Brausen nachgelassen, wird nach Schließen des Hahnes einige Male gelinde geschüttelt, so daß tunlichst keine Flüssigkeit nach *B* gelangt. Zwischendurch öffnet man immer wieder den Hahn, bis sich der Druckausgleich mit der Außenluft vollzogen hat. Wenn dies geschehen ist, wird kräftig geschüttelt, bis die Reduktion beendet ist, was man bei größeren Eisenmengen unschwer am Schwinden der Farbe erkennen kann. Spätestens nach drei Minuten ist alles Eisen in die zweiwertige Form übergeführt. Kleinere Mengen sind schon nach einer Minute quantitativ reduziert.

Es steht zu erwarten, daß man mit dem Gerät auch alle anderen seitens der japanischen Autoren ausgearbeiteten Bestimmungen (s. *Kolthoff* l. c.) wird durchführen können, wenn bei Vorliegen luftempfindlicher Substanzen (z. B. Titan) durch den Ansatz CO_2 geleitet wird. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

Bei zu stark saurer Lösung verläuft die Reduktion sehr langsam. Versucht man durch längeres Schütteln zu vollständiger Reduktion zu kommen, findet man meist viel zu hohe Werte (5% und mehr). Vermutlich geht dann eine nicht zu vernachlässigende Menge Quecksilber in Lösung und wird mittitriert. Versuche zur Bestätigung dieser Annahme wurden allerdings nicht gemacht. Verfährt man wie oben beschrieben (Zusatz von Salzsäure bis etwas über die Klärung), so befindet man sich mit Sicherheit im richtigen p_H-Bereich, der zwar nicht quantitativ festgelegt, aber aus einer großen Zahl von Bestimmungen als ziemlich weitreichend gefunden wurde.

Ist die Reduktion beendet, dreht man den Reduktor um, so daß das Amalgam *vollständig* in die Kugel *B* rinnt, stellt wieder gerade, öffnet den Schliffstopfen und spült ihn mit wenig destilliertem Wasser ab. Dann setzt man das Trichterchen auf und spült Amalgam und Kugel mit zweimal 5 ml Wasser nach. Eine Luftoxydation des Fe^{++} in nennenswertem Umfang ist in der schwachsauren Lösung mit darüberstehender CO_2-Atmosphäre nicht zu befürchten. Die Luftoxydation geht nur äußerst langsam vor sich (vgl. dazu *Benedetti-Pichler*[3]).

Die Titration.

Der Umrechnungsfaktor für maßanalytische Eisenbestimmungen liegt nicht sonderlich günstig. 1 Tropfen einer 0,01 n Oxydationslösung entspricht ungefähr 15 bis 20 γ Fe). Um zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, muß man daher mit möglichst verdünnten Maßlösungen arbeiten. Um lästiges Nachstellen des Titers zu vermeiden, wurden nur zwei besonders titerbeständige Lösungen untersucht: Bichromat und Cerisulfat.

a) Mit Kaliumbichromat.

Die Mikrotitration des Eisens mit Bichromat unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator ist von *Benedetti-Pichler*[3] eingehend studiert worden. Wir verwendeten als Indikator Diphenylaminsulfonsäure in 0,1%iger wäßriger Lösung. Dieser Indikator hat bei sonst gleichen Eigenschaften gegenüber dem obenerwähnten den Vorteil, daß sein Umschlag weniger von der Säurekonzentration abhängig ist. Dadurch ist man von der sonst oft bei mikroanalytischen Arbeiten gegebenen Unannehmlichkeit, die Reagenzien genau bemessen zu müssen, befreit.

Die Titration hat in stark saurem Medium zu erfolgen, wozu man noch mit 2 bis 5 ml Schwefelsäure 1 : 5 ansäuert. Nach Zugabe einiger

Tropfen Indikator wird mit 0,005 bis 0,01 n Kaliumbichromatlösung titriert (hergestellt durch Verdünnen einer 0,1 n-Lösung, aus direkter Einwaage), bis der Farbumschlag nach violett bestehen bleibt. Man hat während der Titration nur darauf zu achten, daß nicht zu heftiges Schwenken Amalgam von *B* nach *A* spritzen läßt.

Über die so erhaltenen Resultate gibt Tabelle 1 Aufschluß. Die Ergebnisse bei 1,5 mg zeigen eindeutige Tendenz zu Plusfehlern, ohne jedoch die für den gedachten Zweck der Methode zulässige Grenze (tunlichst nicht mehr als 1 bis 2%) zu überschreiten. Bei zirka 0,6 mg wird es aber bereits erforderlich, eine Indikatorkorrektur anzubringen (s. Versuch 15 und 16). Der Fehler läßt sich in einfacher Weise ausschalten: Einige Körnchen Eisen-(2)-sulfat wurden in 2 ml Schwefelsäure 1 : 20 gelöst, mit 3 bis 5 Tropfen Indikator versetzt und auf violett titriert. Setzt man von dieser Lösung etwas der Titrationsflüssigkeit zu, so werden die Resultate wieder einwandfrei.

Tabelle 1. Beleganalysen zur Titration mit Kaliumbichromat und Diphenylaminsulfonsäure.

Nr.	Fe in mg		Differenz in		Normalität der $K_2Cr_2O_7$ Lösung	Bemerkung
	berechnet	gefunden	γ	%		
1	6,013	6,003	— 10	— 0,16		
2		6,003	— 10	— 0,16		
3		6,019	+ 6	+ 0,10		
4	3,006	3,021	+ 15	+ 0,50		
5		3,005	— 1	— 0,03	0,01	Makrobürette ohne Indikatorkorrektur
6		3,010	+ 4	+ 0,13		
7		3,005	— 1	— 0,03		
8		2,968	— 38	— 1,20		
9		3,006	± 0	± 0,00		
10	1,503	1,505	+ 2	+ 0,13		
11		1,491	— 12	— 0,80		Mikrobürette
12		1,508	+ 5	+ 0,32	0,01	n/100 Teilung ohne
13		1,504	+ 1	+ 0,07		Indikatorkorrektur
14		1,506	+ 3	+ 0,02		
15	0,601	0,612	+ 10	+ 1,7		
16		0,611	+ 10	+ 1,7		
17		0,598	— 3	— 0,5		
18		0,607	+ 6	+ 1,0	0,005	Mit Indikator-
19	0,301	0,303	+ 2	+ 0,67		korrektur
20		0,301	± 0	± 0,00		
21		0,299	— 2	— 0,67		

Der bei der Makrotitration empfohlene Zusatz von Phosphorsäure wurde ebenfalls untersucht, erwies sich aber als unnötig. Die Werte liegen keinesfalls anders.

Die Analysen wurden an einer auf dem Makrowege nach *Zimmermann-Reinhardt* gestellten Lösung von Eisen-(3)-chlorid, die passend verdünnt wurde, durchgeführt. Die verdünnte Lösung wurde titrimetrisch und gravimetrisch auf Übereinstimmung mit der Berechnung geprüft.

Um über diese Lösung hinaus noch Werte zu gewinnen, wurden u. a. Mohrsches Salz und ein Ferromangan bekannter Zusammensetzung analysiert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Beleganalysen zur Titration mit Kaliumbichromat und Diphenylaminsulfonsäure.

Einwaage mg	Fe in %		Mittel
	berechnet	gefunden	
Mohrsches Salz			
10,374	14,24	14,28	14,33
5,004		14,40	
7,482		14,32	
Ferromangan			
4,869	15,23	15,36	15,25
5,231		15,19	
5,536		15,20	

b) Mit Cerisulfat.

Die Titration kleiner Eisenmengen mit Cerisulfat haben *Nieuwenburg* und *Blumendal*[4] studiert. Die Reduktion nahmen sie im Silberreduktor nach *Walden* jr.[5] vor. Als Indikator wurde x,x'-Dipyridyl verwendet, wobei in schwefelsaurer Lösung kein einwandfreier Umschlag zu erzielen war. Wir versuchten die Titration gegen „Ferroin". Hierbei wurden stets zu hohe Werte erhalten. Wurde jedoch der Indikator zuvor auf blau titriert, lagen die Resultate einwandfrei. Die Zugabe von o-Phenanthrolinhydrochlorid allein zeitigte keinen Erfolg, da sich die blutrote Färbung nur in neutralem Medium bildet. Der Indikator wurde wie folgt bereitet: 12 Tropfen „Ferroin" (m/40) und 5 ml Schwefelsäure 1 : 5 wurden mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Cerisulfat auf eben rein blau titriert. Zur Titration wurde jeweils so viel dieser Mischung zugegeben, daß eine deutlich rote Färbung der Flüssigkeit resultierte. Titriert wurde dann auf farblos. Nach einigem Stehen erscheint in der Indikatorflüssigkeit die rote Farbe wieder, so daß vor jeder Titration wieder auf blau titriert werden muß. Die Cerisulfatlösung wurde durch Einwaage von $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ auf ungefähr 0,005 n gebracht. Der genaue Titer wurde gegen Kaliumcyanoferrat-(2) gestellt. Durchführung von Reduktion und Titration geschahen wie unter a beschrieben.

Entsprechend der noch weitergehenden Unempfindlichkeit des „Ferroin"-Umschlages gegen Wechsel des p_H der zu titrierenden Flüssigkeit lagen hier die Werte noch wesentlich besser. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, wobei die bei a beschriebene Eisenlösung zur Analyse gelangte.

Tabelle 3. Beleganalysen zur Titration mit Cerisulfat und „Ferroin".

Nr.	Fe in mg		Differenz in		Normalität der Cerisulfat-Lösung	Bemerkung
	berechnet	gefunden	γ	%		
1	3,006	3,010	+ 4	+ 0,13	0,005	Mikrobürette mit n/100 Teilung
2		3,002	— 4	— 0,13		
3	1,503	1,500	— 3	— 0,20		
4		1,496	— 7	— 0,47		
5	0,601	0,602	+ 1	+ 0,17		
6		0,602	+ 1	+ 0,17		
7	0,301	0,302	+ 1	+ 0,33		
8		0,300	+ 1	— 0,33		

Zusammenfassung.

Ein neuer Reduktor zur Mikroreduktion von $Fe^{\cdot\cdot}$ wird beschrieben. Die Reduktion erfolgt in der Kälte rasch und quantitativ. Reduktionsmittel ist flüssiges Zinkamalgam. Die störende Wirkung des Luftsauerstoffes wird durch reichliche Zugabe von Natriumhydrogencarbonat ausgeschaltet. Die reduzierte Lösung wird im Reduktor a) mit 0,005 und 0,01 n Kaliumbichromatlösung gegen Diphenylaminsulfonsäure und b) mit Cerisulfat (0,005 n) gegen „Ferroin" titriert. Die Methode wurde an Mengen von 0,3 bis 6,0 mg Eisen erprobt und liefert gute Resultate.

Summary.

A new reductor for microreduction of Fe^{++} is decribed. The reduction proceeds rapidly and quantitatively in the cold. Liquid zinc amalgam is the reducing agent. The interference by atmospheric oxygen is obviated by generous addition of sodium bicarbonate. The reduced solution is titrated with (a) 0,005 and 0,01 N bichromate solution (diphenylamine sulfonic acid) and (b) 0,005 N ceric sulfate (ferroin). The method gave excellent results when tested with 0,3—6,0 mg. iron.

Résumé.

Il est décrit un nouveau réducteur pour microréduction du $Fe^{\cdot\cdot}$. Celle-ci a lieu rapidement à froid et quantitativement. L'amalgame liquide de zinc constitue le réducteur. L'action perturbatrice due à l'oxygène de l'air est éliminée par addition massive de bicarbonate de sodium. La solution réduite est titrée a) à l'aide de bichromate de potassium 0,005 et 0,01 normal en

présence de diphénylamine sulfonique et b) à l'aide de sulfate de cérium (0,005 n) en présence de „Ferroin". De bons résultats ont été obtenus pour des échantillons de fer de 0,3 à 6,0 mg.

Literatur.

[1] *J. Mika*, Die Methoden der exakten Mikromaßanalyse, S. 151. Stuttgart: F. Enke.

[2] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse II, S. 310ff. Berlin: Julius Springer. 1928.

[3] *A. A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **73**, 200 (1928).

[4] *C. J. van Nieuwenburg* und *H. B. Blumendal*, Mikrochem. **18**, 39 (1935).

[5] *G. H. Walden* jr., *L. P. Hammet* und *S. M. Edmonds*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 350 (1934).

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.

Die Anwendung von Adsorptionsmitteln bei der toxikologischen Analyse.

Von

R. Fischer und H. Goll.

(Eingelangt am 4. November 1949.)

Daß bei der Ausmittlung von narkotisch wirksamen Substanzen aus biologischem Material die Reinigung vorteilhaft mittels Adsorption erfolgt, wurde von *Fischer* und *Chalupa*[1] bereits bekanntgegeben.

Die in obiger Arbeit durchgeführten Versuche wurden in der Folge auch auf der Fäulnis ausgesetzte Organteile ausgedehnt und weitere wichtige Gifte, vor allem Alkaloide, in den Kreis der Betrachtungen einbezogen.

Da für die Reinigung von vorneherein nur stark adsorbierende Stoffe brauchbar sind, kamen für unsere Versuche praktisch folgende Adsorbentien in Frage:

Aktivkohle: Sehr wirksames Mittel. Carbo activatus „Merck" und activated Charcoal „Merck"; letztere adsorbiert etwas schwächer und ist bei Eisessig meist geeigneter.

Aluminiumoxyd „Merck", stand. n. Brockmann.

Fasertonerde und *Magnesiumoxyd* sind auch noch brauchbar, eventuell noch *Frankonit* und *Floridin*, die anderen gebräuchlichen Adsorptionsmittel sind infolge mangelhafter Reinigungsfähigkeit für unseren Zweck nicht verwendbar.

Vorerst wurden die Reinsubstanzen mit den wichtigsten Adsorptionsmitteln und verschiedenen Lösungsmitteln geprüft, wie: Aceton, Methylacetat, Äthylacetat, Äthylenchlorid, Chloroform, Benzol, Dioxan; ferner Äther, Chloroform und Aceton mit je 10% Äthanol. Auf diese Lösungsmittel ist im folgenden bei der Besprechung der einzelnen Gifte Bezug genommen. Wird die zu prüfende Substanz im Adsorptionsmittel zurückgehalten, spricht man von positiver, findet sie sich im Durchlauf, von negativer Adsorption. Dieser Fall ist für uns entscheidend, es muß jedoch gleichzeitig auch die Reinigungsfähigkeit des Adsorptionsmittels voll erhalten bleiben.

Methodik der Adsorption: siehe *Fischer* und *Iwanoff*[2] und *Fischer* und *Chalupa*[1]. Das Adsorptionsrohr, zirka 25 cm lang mit 8 bis 9 mm Lumen, ist unten zu einer Spitze ausgezogen. Darin befindet sich ein Pfropfen aus Watte oder Filterasbest (letzterer ist bei Eisessig unbrauchbar, da er an ihn lösliche Stoffe abgibt). In besonderen Fällen verwendet man Glaswolle mit einer Schicht Glaspulver G_3. Das im betreffenden Lösungsmittel aufgeschwemmte Adsorptionsmittel (etwa 0,5 g, bei Kohle meist 0,2 bis 0,3 g) wird aufgegossen und ein Überschuß von Flüssigkeit soweit abgesaugt, daß diese noch 2 bis 3 mm über dem Adsorptionsmittel steht; hierauf gießt man etwa 5 ccm der etwa $1^0/_{00}$igen Giftlösung auf und saugt, wenn nötig, ab. Das Nachwaschen erfolgt, wenn nicht anders angegeben, mit 3×3 ccm des Lösungsmittels. Bei Eisessig, der beim Absaugen unter Umständen auskristallisieren könnte, erwärmt man ein wenig oder treibt den Eisessig durch Druck aus der Säule.

Mittels Kohle und Chloroform konnten folgende Gifte rein erhalten werden: *Cantharidin*, *Pikrotoxin* und *Santonin* (Gruppe a). Bei den übrigen Giftstoffen, besonders Alkaloiden, wurde mit allen genannten Lösungsmitteln und Kohle im allgemeinen ein ungünstiges Resultat erhalten.

Ein brauchbares Ergebnis lieferte jedoch Eisessig und Kohle, wobei auch hier nach dem oben kurz beschriebenen Verfahren vorgegangen wurde. Die Menge der *Kohle* soll natürlich *möglichst gering* gehalten werden und eben noch zur Reinigung ausreichen. Im Filtrat liegen die Alkaloide dann als Acetate vor und werden nach dem Neutralisieren bzw. Alkalisieren mit Ammoniak und nachfolgender Extraktion mit Chloroform oder Äther wieder als Basen zurückgewonnen. Folgende Alkaloide können auf diese Weise ausgezeichnet gereinigt werden: *Atropin*, *Cocain*, (auch Lokalanästhetica), *Strychnin*, *Bruzin*, *Morphin* und dessen synthetische Derivate und *Veratrin* (Gruppe b). Dieses Reinigungsverfahren mit Eisessig-Kohle arbeitet so exakt, daß es möglich erscheint, dasselbe auch bei anderen Giftstoffen und bei der Drogenwertbestimmung mit Erfolg einzuschalten. Mittels Aluminiumoxyd und Chloroform läßt sich das *Colchizin*, zum Teil auch *Morphin* und *Codein* rein gewinnen (Gruppe c).

Das *Aconitin* kann schließlich mit Hilfe des Wofatits, eines Basenaustauschers auf Kunstharzbasis, gereinigt werden, wobei jedoch im Gegensatz zum bisher geübten Verfahren das Alkaloidsalz vom Wofatit aus wäßriger Lösung zurückgehalten wird, die Verunreinigungen aber alle durchlaufen. Aus dem Wofatit kann nach entsprechender Vorbehandlung das Aconitin mit Chloroform in reinem Zustand extrahiert werden. Die anderen Alkaloide werden fast irreversibel gebunden.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß das Verfahren nach *Pregl-Yllner (Lieb*[3]*)* ausgezeichnete Dienste leistet. Die Originalmethode wurde kleinen Änderungen unterworfen. Wir arbeiteten folgendermaßen: In

ein *Pregl*sches Mikrofilter G 3 werden einige Tropfen *Mayer*s Reagens gebracht, so daß die Flüssigkeit 3 bis 5 mm über die Filterplatte reicht. Hierauf wird sofort der in 2- bis 3%iger Salzsäure gelöste, noch unreine Alkaloidrückstand auf das Filter gegossen und weiter mit *Mayer*s Reagens versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Dann erst wird scharf abgesaugt, die Öffnung verstöpselt und evakuiert, schließlich auf die Nutsche ein Chlorcalciumröhrchen aufgesetzt und durchgesaugt, bis der Niederschlag trocken ist. Dann wird trockenes Aceton aufgegossen, umgerührt und das Aceton mit einem Blasbalg in einen kleinen Scheidetrichter gepreßt. Hierbei löst sich nur der Kaliumquecksilberjodid-Niederschlag des Alkaloids, nicht aber der der Schmieren *(Ullner*[1]*)*. Das Aceton wird durch Evakuieren und leichtes Erwärmen des Scheidetrichters verdampft, der Rückstand in 3%iger Salzsäure aufgenommen. Die Quecksilberverbindung des Alkaloids wird durch Alkalisieren mit Sodalösung und Zusatz von wenig Natriumsulfid zerstört, das nunmehr freie Alkaloid mit Äther oder Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abtrennen und Trocknen des organischen Lösungsmittels bleibt nach dem Verdampfen das reine Alkaloid zurück.

Eine Ausnahme macht das Morphin, dessen Kalium-Quecksilberjodid-Niederschlag sehr voluminös ist, so daß es nicht gelingt, diesen durch Absaugen wasserfrei zu erhalten. Da sich jedoch der Niederschlag in heißem Wasser löst, während die Schmieren zurückbleiben, gestaltet sich die Methode noch einfacher: Der Niederschlag im Mikrofilter wird mit siedendem Wasser übergossen, mit dem Blasebalg in den Scheidetrichter gepreßt. Durch den Zusatz von Soda und Natriumsulfid werden die Quecksilberverbindungen gespalten. Man säuert hierauf mit Salzsäure ganz schwach an und gibt sofort Bicarbonat im Überschuß zu. Das Morphin schüttelt man mit Chloroform-Äthanol aus oder perforiert mit Äthylacetat. Spuren von unter Umständen mitextrahiertem Schwefel, der beim Ansäuern ausfällt, können zum Schluß, nach Zusatz von alkoholischer Salzsäure zum Verdunstungsrückstand des Äthylacetats und Eindampfen (zwecks Darstellung des Hydrochlorids), mittels Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entfernt werden. Man kann auch die Flüssigkeit im Scheidetrichter gleich mit Bicarbonat sättigen und vorsichtig tropfenweise Natriumsulfidlösung zugeben, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da sonst die p_H-Zahl über das zulässige Maß ansteigt.

Die Vorbereitung des biologischen Materials erfolgt in üblicher Weise *(Lieb*[3]*, Fischer* und *Chalupa*[1]*)*. Die hervorragende Reinigungsfähigkeit der Kohle erlaubt es, das erwähnte Verfahren — selbst bei der Analyse gefaulten Materials — stark abzukürzen. Man muß z. B. das Eindampfen des weinsauren Alkoholextraktes und das Wiederaufnehmen nicht so oft wiederholen. Es soll jedoch die alkoholisch-weinsaure Lösung nicht mehr

getrübt sein. Wenn es auch klar ist, daß durch die Adsorption *allein* kaum ein Gift — besonders bei Gegenwart von viel Unreinigkeiten, die ihrerseits den Verlauf der Adsorption stark beeinflussen können — isoliert werden kann, so besteht die Hauptaufgabe unseres Verfahrens darin, den mehr oder weniger gereinigten Extrakt von letzten Resten von Verunreinigungen zu befreien.

Das Entfetten des Materials kann, wo angängig, mit Petroläther erfolgen oder dadurch, daß man das klare weinsaure Filtrat zur Trockene eindampft, mit warmem Wasser aufnimmt und nach kräftigem Abkühlen filtriert, wobei Reste von abgeschiedenem Fett zurückgehalten werden. (Beim Cantharidin darf dieses Verfahren wegen dessen Fettlöslichkeit und Wasserunlöslichkeit nicht durchgeführt werden, s. S. 67.) Das Ausschütteln wurde bei unseren Versuchen meist nur mit Chloroform durchgeführt, da im allgemeinen Äther entbehrlich ist und er auch kein besseres Lösungsvermögen besitzt.

Die Identifizierung der ausgemittelten Substanz erfolgt im Ernstfall nach bekannten Mikromethoden: Mikroschmelzpunkt, eutektische Temperatur, Brechungsindex mit Glaspulvern, Fällungen auf dem Objektträger bzw. Herstellung von Derivaten usw. Siehe dazu *Kofler*[5], *Fischer* und *Reichel*[6], *Kofler* und *Lennartz*[7].

An dieser Stelle seien die sog. „Leichenalkaloide", die Ptomaine erwähnt, die seinerzeit zu Täuschungen, d. h. zu Verwechslungen mit echten Alkaloiden Anlaß gaben. Diese Verwechslungen waren vielleicht weniger bedingt durch mangelhafte Reindarstellung aus dem Untersuchungsmaterial, als vielmehr durch unzulängliche Identifizierungsmethoden mittels Farbreagenzien, die zum Großteil konz. Schwefelsäure enthalten. Die oben genannten modernen Methoden erlauben jedoch eine so sichere Identifizierung organischer Verbindungen, daß die Ptomaine in der toxikologischen Analyse wohl nur noch geschichtliche Bedeutung haben dürften.

Im folgenden sind die einzelnen Gifte, geordnet nach Reinigungsverfahren, behandelt (wobei wohl Überschneidungen stattfinden):

Gruppe a: Reinigung mit Chloroform über Kohle.

Wir verwendeten hier Carbo activatus „Merck". Es ist zu beachten, daß die Chloroformlösung, bevor sie auf die Kohle gegossen wird, in der Regel mit Chlorcalcium oder Natriumsulfat getrocknet werden soll.

Pikrotoxin: Harn wird angesäuert mit Chloroform extrahiert und der Extrakt über Kohle geleitet. Aus dem Durchlauf wird reines Pikrotoxin erhalten.

Gefaultes Material wird in üblicher Weise *(Lieb*[3]*)* extrahiert und der Rückstand des weinsauren Alkohols in heißem Wasser gelöst. Man filtriert und schüttelt das Filtrat mit Chloroform aus. Diesen Extrakt

gießt man über 0,2 bis 0,3 g Carbo activatus „Merck". Der Durchlauf wird im Erlenmeyerkolben verdunstet und durch Behandeln mit Petroläther entfettet. Nach dem Abgießen desselben haftet das Pikrotoxin an den Wänden des Kolbens. Wenn nötig, löst man in Chloroform und reinigt nochmals über Kohle. Den Verdunstungsrückstand des Durchlaufes kristallisiert man aus heißem Wasser um (Methode 2). Beim Perforieren mit Chloroform wäre zu beachten, daß das Pikrotoxin beim Kochen bekanntlich in Pikrotoxinin und Pikrotin zerfällt. Aus heißem Wasser kristallisieren jedoch beide Komponenten wieder als Pikrotoxin aus. Nach dem beschriebenen Verfahren wurde Pikrotoxin aus 12 Monate alter gefaulter Leber und aus Mageninhalt schmelzpunktrein erhalten.

Tabelle 1. Pikrotoxin.

Vers. Nr.	Meth. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Fp°
1	1	Harn 0,5 l.....	20,0	17,3	86	200
2	2	Leber 25 g 12 Mon. alt...	5,0	3,0	60	200
3	2	Mageninh. 25 g 12 Mon. alt	12,0	8,0	67	200

Cantharidin: Harn wird zwecks Vorreinigung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und bei gelinder Wärme Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zugesetzt (Cantharidin wird durch Permanganat nicht angegriffen. *Fischer* und *Ruess*[8]). Man reinigt noch mit Petroläther und extrahiert das Cantharidin mit Chloroform. Dieses, über Kohle (Carbo activatus „Merck") gegossen, hinterläßt nach dem Verdunsten reines Cantharidin (alte Methode).

Bei der Untersuchung von gefaultem Material wurde zunächst überhaupt kein Cantharidin erhalten (s. Vers. 3 in Tab. 2). Dieses überraschende Ergebnis klärte sich folgendermaßen auf: Wir fanden, daß bei der üblichen Reinigung mit Petroläther — Cantharidin ist darin völlig unlöslich — de facto erhebliche Mengen davon in den Petroläther übergehen, und zwar infolge der Gegenwart von Lösungsvermittlern, die sich im gefaulten Material finden. Als ein solcher Vermittler kann u. a. Ölsäure fungieren, wie diesbezügliche Versuche zeigten. Außer Ölsäure spielen im gefaulten Material sicher noch andere Stoffe eine Rolle. Neutralfett zeigt diese Eigenschaft nicht. Da nunmehr der Petroläther in diesem Falle zur Reinigung und Entfettung nicht mehr brauchbar war, mußte eine andere Methode zur Abscheidung des Fettes gefunden werden. Das im folgenden beschriebene Verfahren hat sich auch bei der Bestimmung des Cantharidins in einer etwas älteren Droge, bei der dieselben Schwierigkeiten auftraten, gut bewährt (s. *Fischer* und *Goll*[9]). Aus den Organteilen wird der nach üblicher Zubereitung erhaltene Auszug samt den anfallenden Filterrückständen mit Chloroform extrahiert. Es kann nämlich das

bei der Reinigung des Alkoholauszuges abfiltrierte Fett infolge der extremen Lipoidlöslichkeit des Cantharidins noch wesentliche Mengen davon enthalten. Einfacher dürfte es in diesem Falle sein, das Untersuchungsmaterial direkt mit Chloroform aus saurem Milieu zu extrahieren, da das anfallende Fett bei der Weiterverarbeitung sowieso verseift wird. Man dampft die vereinigten Chloroformextrakte vorsichtig ein, setzt pro 10 g Organe 3 g Kaliumhydroxyd und etwas Alkohol zu und erhitzt zur Verseifung am Rückfluß zwei Stunden. Dann wird der Alkohol zum Großteil vertrieben, mit Wasser verdünnt, pro 3 g Kaliumhydroxyd 4 g Ammonchlorid zugesetzt und so lange konz. Magnesiumsulfatlösung zugegeben, bis keine Fällung mehr entsteht. Hierdurch werden die Fettsäuren als Magnesiumsalze gefällt. Man kühlt im fließenden Wasser ab, filtriert und wäscht mit 2%iger Magnesiumsulfatlösung aus. Das Filtrat muß Phenolphthalein rosa färben und darf mit Magnesiumsulfat keine Fällung mehr ergeben. Man extrahiert das wäßrige Filtrat zur Reinigung noch einmal mit Chloroform, verwirft dieses, säuert an und entzieht dann das Cantharidin mit Chloroform. Dieses läßt man über Kohle laufen. Meist ist das Cantharidin jetzt im Verdunstungsrückstand des Chloroforms schon rein. Wenn nötig, erhitzt man noch einmal mit Schwefelsäure und Permanganat durch eine Viertelstunde (*Fischer* und *Ruess*[8]) und schüttelt natürlich mit Chloroform wieder aus. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse mit beiden Methoden („alt" ist die bei Harn angewendete, „neu" ist die soeben beschriebene Methode). Leber und Mageninhalt waren durch 12 Monate der Fäulnis ausgesetzt.

Tabelle 2. Cantharidin.

Vers. Nr.	Meth.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Fp^5
1	alt	Harn 0,5 l	38,0	37,7	98	218
2	neu	Harn 0,5 l	53,5	52,8	98,6	218
3	alt	Leber gefault 50 g..	7,0	—	—	—
4	neu	Leber gefault 50 g..	4,0	3,7	92,5	217
5	neu	Mageninhalt gefault 50 g.....	20,0	18,7	93,5	217

Man sieht, daß beim Harn, der keine Lösungsvermittler enthält, beide Methoden ein befriedigendes Resultat liefern (Vers. 1 u. 2), daß jedoch bei gefaultem Material mit der alten Methode überhaupt kein Cantharidin gefunden wird (Vers. 3), während die neue Methode zufriedenstellend arbeitet (Vers. 4 u. 5). Die Methoden scheinen auch geeignet zu sein, Ausscheidung und Verteilung im tierischen Organismus, z. B. im Igel, exakt zu bestimmen.

Santonin: Die Ausmittelung verläuft auch hier ähnlich wie die Santoninbestimmung in Flores Cinae: *Massagetow*[10] extrahiert mit Kalk-

milch, und *Fischer* und *Iwanoff*[2] reinigen mit Kohle und Aluminiumoxyd in Chloroformlösung. Der Rückstand des in üblicher Weise hergestellten Chloroformextraktes wird mit 1 bis 2 g Calciumhydroxyd und 60 ccm Wasser versetzt, 15 Minuten gekocht, heiß filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das angesäuerte Filtrat wird mit Chloroform extrahiert. (Wenn nötig, wird dieses mit 4%iger Natronlauge ausgeschüttelt und diese verworfen.) Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Chloroform über etwa 5 g Aluminiumoxyd und 1 g Kohle gegossen, wobei zuoberst zwei Drittel der Kohle, dann das Aluminiumoxyd und am Ende der Rest der Kohle geschichtet wird. Der Abdampfrückstand des Filtrats wird mit Petrolbenzin entfettet. Das Santonin kristallisiert aus wenig heißem Alkohol in schönen Nadeln aus.

Tabelle 3. Santonin.

Vers. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Fp
1	Harn 0,5 l	20	12	60	172
2	Harn 0,5 l	10	8	80	171
3	Harn 0,05 l	50	38	76	172
4	Mageninhalt 50 g	20	12	60	171
5	Mageninhalt 50 g	40	29	73	171
6	Leber 50 g	20	11	55	171

Ausbeute und Reinheit befriedigen.

Gruppe b: Reinigung mittels Eisessig über Kohle.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, empfiehlt es sich, von der Kohle möglichst wenig, etwa 0,2 g, zu verwenden. Sollte der Durchlauf noch unrein sein, kann ja die Prozedur leicht wiederholt werden. Auch Chloroform — 20% Eisessig ist unter Umständen zur Elution noch brauchbar. Auch hier soll der zur Adsorption des Giftes an die Kohle verwendete Chloroformextrakt mit Chlorcalcium getrocknet werden.

Atropin: Dieses ist als Esteralkaloid gegen Alkalien unbeständig, jedoch scheint es gegen Fäulnis wenig empfindlich zu sein. Alle auf S. 63 erwähnten Lösungsmittel ergeben bei Kohle positive Adsorption. Auch bei Fasertonerde und Aluminiumoxyd beobachtet man, daß Atropin aus den meisten Lösungsmitteln positiv, nur aus den drei Gemischen mit Äthanol negativ adsorbiert wird. An Magnesiumoxyd wird es nur in Benzol und Chloroform positiv, in Äthylenchlorid positiv oder negativ und in den übrigen Lösungsmitteln negativ adsorbiert.

Isolierung aus Harn: Man säuert an und befreit durch Chloroformextraktion von Unreinigkeiten. Nach dem Alkalisieren des Harns mit Ammoniak wird das Atropin mit Chloroform extrahiert, der Extrakt ver-

dunstet und der Rückstand mit Eisessig aufgenommen. Diese Lösung läßt man über Kohle laufen und erhält im Filtrat reines Atropin.

Gefaultes Material. Nach Vorreinigung der in üblicher Weise erhaltenen ausschüttelbaren sauren Flüssigkeit mit Chloroform wird alkalisch gemacht und das Atropin mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird nach Zugabe von 5 Vol.-% Äthanol (absolut) über Kohle gegossen und mit 3×3 ccm des Gemisches nachgewaschen. Hierdurch werden die Schmieren ausgewaschen, das Atropin haftet jedoch an der Kohle. Die Elution des Alkaloids erfolgt durch Eisessig (5×3 ccm). Im Durchlauf findet sich reines Atropin. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle, wobei Organteile und Mageninhalt durch 7 Monate der Fäulnis überlassen wurden.

Tabelle 4. Atropin.

Vers. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Fp°
1	Harn 0,5 l	40	36	90	115
2	Harn 0,5 l	20	17	85	115
3	Mageninhalt gefault 50 g .	20	14	70	115
4	Leber gefault 60 g	20	12	60	115

Atropin kann also in guter Ausbeute und großer Reinheit aus Harn und Organteilen isoliert werden.

Cocain: Esteralkaloid. In Leichen erfolgt innerhalb 14 Tagen Spaltung *(Proelß*[11]*)*, daher verzichteten wir auf die Untersuchung gefaulten Materials. Adsorption aus Lösungsmitteln: An Aktivkohle wird das Cocain aus allen Lösungsmitteln positiv adsorbiert, lediglich bei den Gemischen mit Alkohol besteht die Möglichkeit einer teilweisen Elution. Bei Aluminiumoxyd, Fasertonerde und Magnesiumoxyd besteht bei allen Lösungsmitteln negative Adsorption. Die Isolierung und Reinigung erfolgt wie beim Atropin. Es wird hierbei der zum Schluß erhaltene Chloroformextrakt nicht über Kohle gegossen, sondern eingedampft und der Rückstand mit Eisessig aufgenommen. Dieser wird dann über die Kohle geleitet. Aus 0,5 l Harn wurden von 20 mg Cocain 19 mg wiedergefunden. Mikro-Fp 97°. Aus 50 g Mageninhalt mit 10,0 mg Einwaage wurden 8,7 mg isoliert. Mikro-Fp 96°.

Im Anschluß daran seien einige Lokalanästhetica erwähnt, die nach *Fischer* und *Iwanoff*[2] aus Chloroform an Kohle positiv adsorbieren. Es gelingt jedoch die Elution mit Chloroform + 5 bis 10% Äthanol beim Novocain, Pantocain, Percain und Psicain. Das Eucain wird nur partiell, völlig jedoch durch Eisessig oder auch schon durch Chloroform + 20% Eisessig eluiert.

Da die Lokalanästhetica und Cocain mit Nitrokörpern Kristallfällungen geben, die sich mittels des Mikro-Fp gut charakterisieren lassen (*Fischer* und *Reichel*[6]), ist hier die Identifizierung sehr leicht. Unter der

UV-Lampe zeigt Novocain in Substanz eine blauviolette Fluoreszenz (*Bayle* und *Fabre*[12]), während Cocainhydrochlorid, Percain, Psicain und Eucain nicht fluoreszieren. Es ist hier jedoch Vorsicht am Platze, da das Cocain bereits durch kurzes Erwärmen mit verd. alkoholischer Salzsäure — zwecks Umwandlung der Base in das Hydrochlorid — eine intensive blauviolette Fluoreszenz zeigt. Diese wird durch das hierbei entstandene Ekgonin hervorgerufen.

Strychnin ist beständig gegen Fäulnis und im Magen länger nachweisbar als im Darm, es müssen daher beide Organe getrennt untersucht werden (*Cram* und *Meserve*[13], *Salant*[14]). Im Harn wird das Strychnin zum Teil unverändert ausgeschieden. Aus allen üblichen Lösungsmitteln wird Strychnin an Kohle positiv adsorbiert, an Fasertonerde meist positiv, nur in Methylacetat und in den drei Gemischen mit Äthanol negativ. Aluminiumoxyd: bei Benzol, Dioxan und Äthylenchlorid ist positive, bei Äthylacetat und Chloroform positive oder negative und beim Rest der Lösungsmittel negative Adsorption zu beobachten.

Harn wird angesäuert und mit Chloroform gereinigt, das Chloroform verworfen. Nach Zusatz von Ammoniak wird mit Petroläther ausgeschüttelt und auch dieser verworfen. Dann erst schüttelt man das Strychnin bei alkalischer Reaktion mit Chloroform aus, verdunstet den Chloroformextrakt völlig, nimmt den Rückstand mit Eisessig auf und reinigt über Kohle. Im Durchlauf findet sich das reine Strychnin (Methode 1).

Aus Mageninhalt und frischen Organen wird in üblicher Weise eine ausschüttelbare Flüssigkeit bereitet und, wie beim Harn beschrieben, extrahiert und gereinigt. Liegt gefaultes Material vor, läßt man das Alkaloid aus dem letzten Chloroformextrakt noch über die wäßrige Phase gehen, indem man mit 3%iger Salzsäure ausschüttelt und nach dem Alkalisieren nochmals mit Chloroform extrahiert. Diesen Extrakt leitet man über 0,2 bis 0,3 g Charcoal „Merck", wäscht mit 3×3 ccm Chloroform nach. Das Strychnin bleibt in der Kohle und wird daraus mit 5×3 ccm Eisessig eluiert (Methode 2).

Tabelle 5. Strychnin.

Vers. Nr.	Meth. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Mikro-Fp
1	1	Harn 0,5 l	20	17	85	280—84
2	1	Harn 0,5 l	3	2	(67)	280—84
3	1	Harn 0,5 l	70	65	93	280—84
4	1	Mageninhalt frisch 50 g	100	92	92	280—84
5	1	Mageninhalt frisch 50 g	15	12	80	280—84
6	1	Mageninh. 6 Wochen alt 50 g	20	18	90	278—83
7	2	Mageninh. 6 Wochen alt 50 g	20	13	65	280—84
8	2	Leber 5 Monate alt 50 g	20	12	60	280—83
9	2	Leber 5 Monate alt 50 g	10	5	50	280—83

Bei Vers. 7 bis 9 waren Verluste infolge der mehrmaligen Ausschüttelungen nicht zu vermeiden. Das Alkaloid wurde knapp vor der Aufarbeitung zugesetzt. Im übrigen befriedigen die Ausbeuten.

Bruzin wird aus den Lösungsmitteln ähnlich wie Strychnin adsorbiert.

Harn wird mit Chloroform aus saurem Milieu vorgereinigt, das Chloroform verworfen, dann macht man ammoniakalisch und schüttelt das Bruzin mit Chloroform aus. Der Abdampfrückstand desselben wird mit Eisessig aufgenommen und dieser über Kohle gereinigt. *Mageninhalt* und *verfaulte Organe* werden wie üblich vorbehandelt, die saure, ausschüttelbare Flüssigkeit mit Chloroform vorgereinigt, dieses verworfen und nach dem Alkalisieren das Bruzin mit Chloroform extrahiert. Diesen Extrakt leitet man über Charcoal „Merck" und wäscht mit 3×3 ccm nach. Das Bruzin wird zurückgehalten. Die Elution aus der Kohle erfolgt dann durch 5×3 ccm Eisessig. Ergebnisse: Aus 0,5 l Harn + 50 mg wurden 42 mg (= 84%) vom Mikro-Fp 176 bis 177° erhalten. Aus 50 g Mageninhalt + 100 mg erhielten wir 79 mg vom Mikro-Fp 174 bis 175° und aus 50 g drei Monate lang gefaulter Leber + 20 mg ergaben sich 12 mg (= 60%) vom Mikro-Fp 171 bis 175°.

Morphin und Derivate. Adsorption aus Lösungsmitteln s. *Fischer* und *Chalupa*[1].

Morphin und *Heroin:* Infolge der leichten Spaltbarkeit des Heroins wird man bei der Ausmittelung meist ein Gemisch von Morphin und Heroin erhalten. Das Morphin wird an Kohle aus allen Lösungsmitteln außer Eisessig gebunden. Bei Fasertonerde und Aluminiumoxyd sind nur Methanol und Äthanol und deren Gemische mit Chloroform brauchbar, da das Morphin aus diesen negativ adsorbiert wird. Aus Propanol adsorbiert das Morphin auch hier positiv. (Nur Magnesiumoxyd erlaubt noch die Verwendung von Aceton und Isopropanol.) Im Gegensatz dazu adsorbiert Heroin in Propanol an Fasertonerde und Aluminiumoxyd negativ, ist also zum Unterschied vom Morphin im Filtrat zu finden. Auf diese Weise könnte eine Trennung der beiden Alkaloide erfolgen.

Morphin im Harn: Nicht zu vergessen ist die Hydrolyse durch Kochen mit Salzsäure! (*Zwikker* und *Steenhauer*[14].) Da die Möglichkeit besteht, in stark saurem und stark alkalischem Milieu vorzureinigen, ergibt die Extraktion aus bicarbonat-alkalischem Medium (mit Äthylacetat perforieren oder mit Chloroform-Alkohol extrahieren) relativ reine Produkte. Man löst den Rückstand in reinem, alkoholfreiem Chloroform, gießt über eine Aluminiumoxydsäule: das Morphin wird festgehalten, die Schmieren laufen durch. Hierauf eluiert man mit 3×3 ccm Chloroform-Alkohol 2:1 und gewinnt im Durchlauf reines Morphin. Auch mit Eisessig-Kohle erhält man bei analogem Arbeiten reine Produkte, wobei allerdings mit einigen Verlusten gerechnet werden muß.

Heroin als solches wird nach Vorreinigung aus saurem Medium dem Material bei stark sodaalkalischer Reaktion mit Chloroform allein entzogen; es können jedoch geringe Mengen von Morphin mitgehen. Die Reinigung über Aluminiumoxyd kann in folgenden Lösungsmitteln erfolgen: Äthylacetat, Aceton, Propanol, Äthanol und den drei Gemischen mit Äthanol. Will man neben Heroin auch Morphin bestimmen, säuert man die wäßrige, sodaalkalische, vom Heroin befreite Lösung schwach an, versetzt mit Bicarbonat und extrahiert das Morphin wie oben erwähnt. S. Tabelle 7, Versuch 8 bis 14. Vermutet man, daß das Heroin schon zum Teil in Morphin umgewandelt ist, so führt man das restliche Heroin gleich zu Beginn der Extraktion durch halbstündiges Erwärmen mit Natronlauge in Morphin über, reinigt vorsichtshalber die alkalische Flüssigkeit mit Chloroform, säuert schwach an und versetzt mit Bicarbonat. Weiterbehandlung wie oben (s. Tab. 6). Sehr gut bewährt hat sich hier die Methode *Pregl-Yllner*.

Tabelle 6. Morphin.

Vers. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Mikro-Fp°
1	Harn 0,5 l	12,3	12,3	100	246
2	Harn 0,5 l	5,8	5,7	100	244—47
3	Harn 0,5 l	30,0	29,4	98	246
4	Mageninhalt frisch 50 g	15,0	12,0	80	246
5	Leber frisch 50 g	20,0	17,0	85	245
6	Leber 3 Monate alt 50 g	20,0	12,0	60	238—43
7	Darminhalt frisch 50 g	12,4	10,2	82	243—48
8	Mageninhalt 3 Monate alt 50 g	20,2	14,2	70	239—42

Tabelle 7. Heroin.

Vers. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Mikro-Fp°
1	Harn 0,5 l	16,8	15,6	93	Morphin: 245
2	Harn 0,5 l	7,4	5,3	72	„ 246
3	Harn 0,5 l	23,0	20,1	87	„ 246
4	Mageninhalt frisch 50 g	20,0	17,0	85	„ 244—47
5	Leber frisch 50 g	23,2	16,8	80	„ 244—47
6	Leber 7 Wochen alt 50 g	20,0	14,0	70	„ 243—46
7	Darminhalt 50 g	20,0	14,0	10	„ 243—46
8	Harn 0,5 l	16,4	14,6	89	Heroin: 168—71
9	Harn 0,5 l	8,4	6,8	81	„ 168—70
10	Harn 0,5 l	20,0	17,1	85	„ 169—71
11	Mageninhalt frisch 50 g	20,0	14,3 + 1,3	78	H: 169 Mo: 240
12	Leber frisch 50 g	20,0	13,9 + 1,4	76	H: 169 Mo: 239
13	Leber 8 Wochen alt 50 g	20,0	0,0 + 12,8	64	Mo: 241
14	Darminhalt 9 Wochen alt 50 g	20,0	0,0 + 12,7	64	Mo: 241

Zu Tabelle 7: Bei den Vers. 1 bis 7 wurde das Heroin als Morphin bestimmt (Mikro-Fp), aber als Heroin berechnet. Bei den Vers. 8 bis 14 wurde Heroin allein bzw. nach Bedarf auch das Morphin bestimmt (s. oben). Bei Vers. 11 und 12 beginnt sich bereits Morphin aus Heroin abzuspalten. Bei Vers. 13 und 14 ist bereits das ganze Heroin durch die Fäulnis in Morphin umgewandelt, die geringere Ausbeute ist vielleicht auf beginnende Zersetzung des Morphins und auf Verluste bei der mehrmaligen Ausschüttelung zurückzuführen.

Codein wird im Organismus wenig zerstört *(Bouma*[15]*)*. Verhalten gegenüber den üblichen Lösungsmitteln: An Kohle wird bei allen positive Adsorption des Alkaloids beobachtet. Aluminiumoxyd und Fasertonerde: Aceton, Methylacetat und die Gemische mit Äthanol bewirken negative, der Rest positive Adsorption. Bei Magnesiumoxyd sind alle Lösungsmittel außer Chloroform brauchbar.

Harn wird angesäuert, mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt verworfen. Hierauf mit Natronlauge alkalisiert und das Codein mit Benzol extrahiert, dieses wird über Aluminiumoxyd „Merck" gegossen und mit Benzol nachgewaschen. Die Elution des adsorbierten Codeins erfolgt mit Chloroform + 10% Äthanol. Im Verdunstungsrückstand findet sich reines Codein. Auch aus Arzneimittelgemischen dürfte sich das Codein auf diese Weise isolieren lassen.

Bei gefaulten Organen muß man mit Eisessig-Kohle arbeiten. (Man erhält jedoch schon bei Versuchen mit der Reinsubstanz + Kohle einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt.) Vorerst stellt man in üblicher Weise einen ausschüttelbaren Auszug her und extrahiert diesen zwecks Reinigung mit Chloroform, verwirft dieses, alkalisiert und schüttelt das Codein mit Chloroform aus, trocknet mit Chlorcalcium, setzt 10% abs. Äthanol zu und gießt über Charcoal „Merck". Das Nachwaschen erfolgt mit 3×3 ccm des Gemisches; dadurch werden die Schmieren entfernt. Nunmehr wird das Codein selbst aus der Kohle durch 5×3 ccm Eisessig eluiert, dieser mit Wasser versetzt, mit Ammoniak alkalisiert und das Codein mit Benzol ausgeschüttelt. Wenn nötig, reinigt man es weiter über Aluminiumoxyd, wie oben beim Harn angegeben.

Versuchsergebnisse: Aus Harn wurden bei vier Versuchen (je 0,5 l) mit Zusätzen zwischen 5 und 34 mg Codein Ausbeuten zwischen 98 und 82% erhalten. Mikro-Fp 155°. Im folgenden Reinigung durch Eisessig-Kohle, daher niedrigerer Fp. (siehe oben!). 50 g Mageninhalt ergab nach Zusatz von 20 mg 60% Ausbeute vom Mikro-Fp 152°. Je 50 g Darminhalt und Leber, drei Wochen gefault, ergaben 50% Ausbeute vom Mikro-Fp 151 bis 153°.

Die Morphinderivate, wie Dicodid, Dilaudid, Acedicon und Dionin werden wie das Codein extrahiert und mit Eisessig-Kohle erfolgreich gereinigt. Nur bei den beiden letztgenannten Substanzen liegt der

Mikro-Fp nach dem Passieren der Kohle um etwa 5° unter dem Literaturwert.

Veratrin: Die üblichen Lösungsmittel, ferner Tetrachlormethan, Petroläther und Pyridin sind bei Kohle unbrauchbar, nur Eisessig mit Kohle führt zum Erfolg, wenn auch mit gewissen Verlusten. Zur Entfettung wird das weinsaure Filtrat vom Alkohol befreit und nach dem Zusatz von warmem Wasser abgekühlt, so daß sich das Fett abscheiden kann. Man filtriert und entzieht das Veratrin dem Filtrat mit Chloroform, alkalisiert und schüttelt nochmals mit Chloroform aus. Man extrahiert also in saurem *und* alkalischem Milieu. Die vereinigten Extrakte trocknet man mit Chlorcalcium, leitet über Charcoal „Merck" und wäscht nach. Das Veratrin bleibt in der Kohle hängen und wird mit Eisessig eluiert (Methode 1). Man kann auch den Verdunstungsrückstand des Chloroformextrakts in Eisessig lösen und diesen über Kohle leiten.

Liegt gefaultes Material vor, so ist es vorteilhafter, das Veratrin nach dem Verfahren von *Pregl-Yllner* zu reinigen (Methode 2). Man findet hierbei einen höheren Prozentsatz des Veratrins wieder. Die untersuchte Leber faulte acht Monate.

Tabelle 8. Veratrin.

Vers. Nr.	Meth. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %
1	1	Harn 0,5 l	12	7	58
2	2	Harn 0,5 l	8	6	75
3	1	Darminhalt 50 g	15	9	60
4	2	Leber gefault 50 g	15	11	73

Gruppe c): Reinigung mittels *Aluminiumoxyd*
(hierher gehören teilweise auch Morphin und Codein).

Colchizin: Kohle kommt hier wegen der bei den üblichen Lösungsmitteln und sogar beim Eisessig auftretenden positiven Adsorption nicht in Frage. Anknüpfend an die von *Fischer* und *Frank*[17] ausgearbeitete Bestimmungsmethode des Colchizins in der Droge verwendeten wir Aluminiumoxyd.

Bei Harn und nicht gefaultem Material reinigt man die saure Lösung mit Benzol, alkalisiert mit Soda und extrahiert mit Chloroform. Dieses gießt man nach Zusatz von 2% absol. Äthanol über Aluminiumoxyd und erhält im Filtrat reines Colchizin.

Gefaulte Organe geben kein befriedigendes Resultat, da immer Schmieren mitgehen. Rein konnte hier das Colchizin nach dem Verfahren nach *Pregl-Yllner* erhalten werden (s. Vers. 3, 4, 5). Zur Identifizierung benützten wir an Stelle des unscharfen Fp die eutektische Temperatur mit Phenacetin *(Kofler*[5]*)*.

Tabelle 9.

Vers. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Eutekticum mit Phenacetin °
1	Harn 0,5 l	10	9	90	95
2	Harn 0,5 l	5	4,3	86	95
3	Harn 1 Monat alt 0,5 l...	17	12	71	95
4	Leber 1 Monat alt 50 g ..	20	17	85	94
5	Mageninhalt 12 Monate gefault 50 g	20	9	45	75—78

Bei Vers. 5 faulte der Mageninhalt samt dem Colchizin und es ist anzunehmen, daß sich das Alkaloid schon zum Teil zersetzt hatte (erniedrigte eutektische Temperatur).

Aconitin: Die Schwierigkeiten bei der Ausmittelung sind einerseits begründet in der geringen Dosis, die zur Vergiftung genügt, anderseits in der Empfindlichkeit gegen Hitze, Fäulnis und Alkalien. Die üblichen Adsorbentien, selbst Kohle und Eisessig, sind unbrauchbar. Zur Ausmittelung verwendeten wir Wofatit P, einen Basenaustauscher auf Kunstharzbasis, der das Aconitin aus wäßriger Lösung quantitativ zurückhält, die Verunreinigungen jedoch passieren läßt. Zur Vorbereitung wurde das alkoholisch-weinsaure Filtrat im Vakuum verdampft, mit warmem Wasser aufgenommen, rasch abgekühlt und vom etwa vorhandenen Fett abfiltriert. Das alkalisierte Filtrat wird mit Chloroform extrahiert und daraus das Alkaloid in 0,1 n Salzsäure übergeführt. Diese Lösung gießt man ohne Zeitverlust über den Wofatit. (Zersetzungsgefahr bei längerem Stehen mit Säure.)

Vorbehandlung des Wofatits: Der im Mörser zerriebene, gesiebte (Sieb IV 0,75 mm Maschenweite) Wofatit wird zur Reinigung mit Chloroform-Äthanol extrahiert, bei 85° durch 12 Stunden getrocknet, mit dest. Wasser angerührt, geschüttelt und über Nacht stehengelassen. Man dekantiert und behandelt den Wofatit eine Stunde mit 7%iger Salzsäure. Dann nutscht man ab und wäscht solange mit dest. Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert *(Wiesenberger*[18]*)*. Man bewahrt ihn feucht gut verschlossen auf und er ist so jederzeit verwendungsbereit. Man füllt damit in üblicher Weise ein Adsorptionsrohr, etwa 5 bis 7 cm hoch, und führt von oben noch einen Wattebausch ein, um die Reste an den Glaswänden mitzunehmen, übergießt mit Wasser und füllt dann die salzsaure, Aconitin enthaltende Lösung ein. Es soll etwa alle 10 Sekunden 1 Tropfen ablaufen, bei schnellerem Durchlauf bremst man durch einen am oberen Ende des Rohres aufgesetzten Gummischlauch mit Quetschhahn oder gießt die Lösung mehrmals durch die Säule, bis das Filtrat mit *Mayers* Reagens keine Trübung mehr gibt. Man wäscht dann mit Wasser und Alkohol-Chloroform aus, pulvert den Wofatit möglichst fein

und räuchert ihn 2 Stunden über konz. Ammoniak. Hierauf wird das Aconitin mit Chloroform-Äthanol (60 + 40) 2 Stunden extrahiert. Der Eindampfrückstand des Extrakts wird mit 3%iger Essigsäure aufgenommen und nach dem Alkalisieren mit Chloroform ausgeschüttelt; es hinterbleibt reines Aconitin (Methode 1). Eine geringe Gelbfärbung kann aus dem Wofatit stammen. Es dürfte sich daher Wofatit KS (s. *Freudenberg, Walch* und *Molter*[19]) noch besser eignen, da er an Ammoniak keine Bestandteile abgibt. Er ist aber derzeit noch nicht erhältlich. Das Verfahren mit Wofatit versuchten wir auch bei den übrigen Alkaloiden. Die Bindung an den Austauscher war jedoch so fest, daß meist nur ein Bruchteil der verwendeten Substanz — allerdings in reinem Zustand — wiedergefunden wurde. Nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse bei Aconitin, wobei im Vers. 4 das Gift mit dem Material der Fäulnis ausgesetzt war.

Methode 1: Wofatit-Verfahren.

Methode 2: Verfahren nach *Pregl-Yllner*.

Tabelle 10.

Vers. Nr.	Meth. Nr.	Untersuchungsmaterial	Einwaage mg	Auswaage mg	Ausbeute %	Reinheit Fp°
1	1	Nur Aconitin und Wofatit	3	3	100	182—4
2	1	Harn 0,5 l	3	3	100	182—4
3	1	Mageninhalt 50 g	15	9	60	180—4
4	2	Mageninh. 11 Monate gefault 50 g	15	9	60	um 100!
5	1	Leber 11 Monate gefault 50 g ..	15	7	46,7	179—83
6	2	Leber 11 Monate gefault 50 g ..	15	14	93,5	182—4

Die im Versuch 4 isolierte Substanz war nicht mehr einheitlich, sie schmeckte bitter und kaum mehr pelzig. Das Aconitin war durch die Fäulnis möglicherweise zum Teil in Pikroaconitin umgewandelt. Das Verfahren nach *Pregl-Yllner* hat sich sehr gut bewährt und ist bei gefaultem Material der Wofatit-Behandlung vorzuziehen.

Eine Aconittinktur wurde nach dem Vertreiben der Hauptmenge des Alkohols mit Salzsäure schwach angesäuert und über eine Wofatitsäule gegossen. Das Aconitin blieb quantitativ im Wofatit und konnte aus diesem quantitativ und in reinem Zustand dargestellt werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Möglichkeit der adsorptiven Reinigung bei der Ausmittelung von Giften aus biologischem, zum Teil verfaultem Material an Hand einer größeren Anzahl von Versuchen mit Alkaloiden und anderen Giften geprüft. Als vorteilhaft erwies sich die Reinigung mit Eisessig-Aktivkohle bei Atropin, Cocain, Strychnin, Bruzin, Morphin und Derivaten,

und Veratrin, ferner mittels Chloroform-Aktivkohle beim Cantharidin, Pikrotoxin und Santonin. Auch Aluminiumoxyd ist noch verwendbar bei Colchizin (Codein und Morphin), Wofatit bewährte sich beim Aconitin. Ferner konnte die gute Brauchbarkeit des Verfahrens nach *Pregl-Yllner* erneut bestätigt werden, besonders beim Aconitin und auch beim Colchizin und Veratrin. Durch die bekanntgegebenen Methoden konnte der Arbeitsgang für toxikologische Untersuchungen wesentlich vereinfacht und verkürzt werden. Die Ausbeuten befriedigten und die ausgemittelten Substanzen waren schmelzpunktrein.

Summary.

The possibility of adsorptive purification in the determination of poisons from biological, in part decomposed, material was tested by means of a considerable number of trials with alcaloids and other poisons. The purification with glacial acetic-active carbon proved advantageous with atropine, cocaine, strychnine, brucine, morphine and derivatives, veratrine. Also by means of chloroform-active carbon with cantharidine, picrotoxine and santoxine. Aluminum oxide can be used for colchizine (codeine and morphine); wofatite was good with aconitine. Moreover, the excellent usefulness of the *Pregl-Yllner* procedure could be repeatedly substantiated, especially with aconitine and also with colchizine and veratrine. The course of toxicological investigations can be considerably simplified and shortened by the methods described here. The yields were satisfactory and the recovered materials had the proper melting points.

Résumé.

Ce travail étudie la possibilité de purifier et d'extraire par adsorption des poisons de milieux biologiques contaminés par un grand nombre de recherches à l'aide d'alcaloides ou de poisons.

La purification par le charbon actif — acide acétique glaciale s'est montrée la meilleure dans le cas d'atropine, de cocaine, de strychnine, brucine, morphine ainsi que de ses dérivés, ainsi que dans le cas de veratrine; le charbon actif-chloroforme purifie bien dans le cas de cantharidine, picrotoxine, santonine. L'oxyde d'aluminium convient pour la colchicine (codéine et morphine), la Wofatite pour l'aconitine. D'autre part l'efficacité du procédé *Pregl-Yllner* a pu être démontrée en particulier en ce qui concerne l'aconitine, la colchicine et la veratrine.

La méthode en question simplifie et raccourcit considérablement la recherche toxicologique. Les rendements sont satisfaisants et les substances extraites sont pures d'après le point de fusion qu'elles accusent.

Literatur.

[1] *R. Fischer* und *L. Chalupa*, Mikrochem. **34**, 257 (1949).

[2] *R. Fischer* und *W. Iwanoff*, Arch. Pharmaz. **281**, 361 (1944).

[3] *H. Lieb*, Der gerichtlich-chemische Nachweis von Giften in Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmeth., Abt. IV, Teil 12/I, S. 1301. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg. 1938.

[4] *C. A. Yllner*, Ark. Kemi, Mineral. Geol. **9**, Nr. 6 (1924).

[5] *L. u. A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

[6] *R. Fischer* und *T. Reichel*, Pharmaz. Zentralhalle **84**, 256 (1943); **85**, 8 (1944).
[7] *L. Kofler* und *H. J. Lennartz*, Mikrochem. **33**, 70 (1947).
[8] *R. Fischer* und *H. Ruess*, Pharmaz. Ztg. **81**, 1006 (1936).
[9] *R. Fischer* und *H. Goll*, Pharmaz. Zentralhalle: im Druck.
[10] *P. S. Massagetow*, Arch. Pharmaz. **279**, 175 (1941).
[11] *H. Proelß*, Apoth.-Ztg. **16**, 188, 306, 316, 325 (1901).
[12] *E. Bayle* und *R. Fabre*, C. r. acad. Sci., Paris **178**, 632, Chem. Zbl. 1934 I, 1745.
[13] *M. P. Cram* und *Ph. W. Meserve*, J. Biol. Chem. **8**, 495 (1910).
[14] *W. Salant*, Zbl. inn. Med. 23, 902.
[15] *J. J. L. Zwikker* und *A. J. Steenhauer*, Pharmac. Weekbl. **79**, 241 (1942), C. 1942 II, 68.
[16] *Jac. Bouma*, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **50**, 353 (1903).
[17] *R. Fischer* und *H. Frank*, Scientia pharmac. **16**, 38 (1948).
[18] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 176 (1942).
[19] *K. Freudenberg*, *H. Walch* und *H. Molter*, Naturwiss. **30**, 87 (1942).

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein.

Zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen.[1]

Von

Wilhelm Zimmermann.

(Eingelangt am 14. November 1949.)

Nachdem in der letzten Mitteilung insbesondere auf die Aufschlußtechnik mit metallischem Kalium eingegangen worden war, soll heute ein weiterer Fortschritt mitgeteilt werden, der zu einer Vereinfachung der Apparatur und damit zugleich zu einer wesentlichen Erhöhung der arbeitstechnischen Sicherheit geführt hat.

Bekanntlich mußte bisher das Zufließen des in dem Absorptionsgefäß befindlichen Cadmiumsulfidniederschlages in die vorgelegte saure Jodlösung durch Anwendung einer Kapillare gebremst werden, um zu verhindern, daß primär gebildeter Schwefelwasserstoff vor seiner Oxydation zu elementarem Schwefel aus dem Titrationserlenmeyerkolben gasförmig entweicht; gleichzeitig mußte durch mehrmaliges vorsichtiges Schütteln des Erlenmeyerkolbens die Verteilung des Sulfidniederschlages in der Jodlösung beschleunigt werden.

Wir haben inzwischen gefunden, daß nicht nur die Anwendung der Bremskapillare, sondern auch die richtige Durchführung des Schüttelns von wesentlichem Einfluß auf das Resultat ist. Wir nehmen heute an (diese Annahme läßt sich allerdings nicht beweisen), daß durch schlechtes Schütteln eine größere Menge gasförmigen Schwefelwasserstoffes in den Luftraum über der Jodlösung gelangt, die durch die Bremskapillare zwar am Entweichen verhindert wird, aber der Gefahr einer Oxydation durch den Luftsauerstoff in erhöhtem Maße ausgesetzt ist. Zu niedere Resultate wären die Folge.

Dieser Punkt der Methode ist daher noch von der persönlichen Geschicklichkeit des Analytikers abhängig und mußte deshalb geändert werden.

Im Verlaufe der daraufhin durchgeführten Versuche konnten wir feststellen, daß die in der Literatur[2] beschriebene teilweise Oxydation von

H_2S und Sulfiden zu H_2SO_4 durch JO_3'-Lösungen für den vorliegenden Fall — H_2S liegt als schwer lösliches CdS in natriumacetathaltiger, stark gepufferter Lösung vor — nicht zutrifft.

Wir konnten weiter feststellen, daß durch Ansäuern einer Jodid-Jodatlösung, in der sich der CdS-Niederschlag befindet, die Oxydation des Sulfids zu Schwefel durch das in statu nascendi freiwerdende Jod so schnell erfolgt, daß kein Schwefelwasserstoff mehr aus der Lösung heraus entweichen kann. *Danach konnte auf die Anwendung der Bremskapillare verzichtet werden.*

Im folgenden soll die durch diese Feststellungen möglich gewordene Vereinfachung der Methode beschrieben werden:

Während der Destillation des Schwefelwasserstoffes bereitet man in dem Erlenmeyerkölbchen die (nicht angesäuerte) Jodid-Jodatlösung vor (etwa 8 ccm n/50 Jodatlösung + 2 ccm 10% KJ-Lösung).

Nach beendeter Destillation wird die Absorptionsvorlage von dem Einleitungsrohr abgezogen, indem gleichzeitig, also noch während des Abziehens, das Einleitungsrohr zuerst von außen, und nachdem es abgezogen ist, auch innen mit einer Spritzflasche abgespült wird. Das Waschwasser sammelt sich in der obersten großen Kugel der Vorlage.

Der Inhalt der Vorlage wird nun, ohne jede besondere Vorsicht, durch Öffnen des Hahnes, in die nicht angesäuerte Jodid-Jodatlösung einlaufen gelassen und durch kurzes Schütteln darin verteilt.

Beleganalysen.

Substanz	Einwaage in mg	1/50 n Jodat in ccm	Gefunden: S in %		Theorie S in %
			mit Bremskapillare ursprüngliche Vorschrift	ohne Bremskapillare neue Vorschrift	
Sulfanilsäure p. a.	5,180	3,004	—	18,59	18,51
Sulfonal p. a.	5,121	4,493	—	28,12	28,08
Thioharnstoff p. a.	3,854	5,053	—	42,03	42,11
Natriumsulfat p. a.	5,101	3,600	—	22,62	22,56
Technische Produkte:					
Substanz 1, Best. a	5,018	6,707	42,85	—	—
„ b	6,508	8,723	—	42,97	—
„ 2, „ a	4,785	3,803	25,48	—	—
„ b	6,030	4,805	—	25,54	
„ 3, „ a	4,962	3,268	21,11	—	—
„ b	3,846	2,563	—	21,36	—
„ 4, „ a	6,834	3,505	16,44	—	—
„ b	5,115	2,647	—	16,59	
„ 5, „ a	5,504	2,479	14,43	—	
„ b	3,965	1,790	—	14,47	
„ 6, „ a	6,324	2,758	10,62	—	
„ b	5,757	1,898	—	10,56	—

Die leergelaufene Absorptionsvorlage wird mehrmals kräftig mit dest. Wasser nachgespült, bis alle durch Wasser abspülbaren CdS-Spuren in das Erlenmeyerkölbchen abgelaufen sind. Nach dem Schließen des Hahnes füllt man die Absorptionsvorlage bis über die obersten, an der Glaswandung haften gebliebenen CdS-Spuren mit dest. Wasser, setzt aus der Mikrobürette etwa 0,5 bis 1 ccm n/50 Jodatlösung, einige Tropfen 10%ige Jodidlösung und anschließend sofort 20 Tropfen verd. Salzsäure (1 : 1) hinzu. Nach der Oxydation der an der Glaswandung haften gebliebenen CdS-Spuren wird dieselbe Jodlösung in bekannter Weise[3] noch zur Entfernung der im Einleitungsrohr zurückgebliebenen CdS-Spuren verwendet.

Diese Jodlösung wird danach ebenfalls in das Erlenmeyerkölbchen schnell einlaufen gelassen. Zum Spülen der Absorptionsvorlage und gleichzeitig zur quantitativen Umsetzung der Jodid-Jodatlösung verwendet man zunächst zweimal je 10 ccm verd. Salzsäure 1 : 1, schüttelt das Erlenmeyerkölbchen kurz um, beendet die Reinigung der Absorptionsvorlage durch kurzes Spülen mit destilliertem Wasser und kann dann nach nochmaligem Umschütteln des Inhaltes des Erlenmeyerkölbchens sofort die Rücktitration der Jodlösung vornehmen.

Zusammenfassung.

Die bereits beschriebene mikroanalytische Schwefelbestimmung wird durch geringfügige Änderung der Titration des gebildeten Cadmiumsulfids unter Wegfall der Bremskapillare zu einer noch schnelleren Methode vereinfacht.

Summary.

The microanalytical determination of sulfur previously described has been simplified to produce a still quicker method by a slight modification of the titration of the cadmium sulfide formed, with elimination of the retarding capillary.

Résumé.

Le microdosage du soufre décrit ici accélère et simplifie la technique antérieurement pratiquée en modifiant légèrement le titrage du sulfure de cadmium par suppression du capillaire.

Literatur.

[1] 3. Mitteilung. Vgl. hierzu: Mikrochem. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946).
[2] Vgl. *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Jod, S. 497. Leipzig-Berlin: Verlag Chemie. 1926.
[3] *W. Zimmermann*, a. a. O., S. 32.

Zum mikroskopischen Nachweis von g-Strophanthin (Quabain).

Von

L. und A. Kofler, Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. November 1949.)

Bei eingehenden Untersuchungen[1] des g-Strophanthins, das nach *Thoms*[2] mit dem Quabain *Arnauds*[3] identisch ist, wurden außer dem bekannten, von *Wyrouboff* als *tetragonal* beschriebenen Hydrat noch drei weitere, kristallographisch gut differenzierbare Hydrate gefunden. Aus dem Auftreten und dem charakteristischen Verhalten der Hydrate ergibt sich die Möglichkeit, durch geeignete Versuchswahl eine *rasche und sichere Identifizierung des g-Strophanthins unter dem Mikroskop* durchzuführen.

Für das bekannte Hydrat wird im DAB. VI nach *Thoms*[2] ein Wassergehalt von 9 H_2O angegeben; nach neueren amerikanischen Angaben von *Jacobs* und *Bigelow*[5] kommt dem Quabain ein Wassergehalt von 8 H_2O zu, was wir für das tetragonal beschriebene Hydrat bestätigen konnten.

Der Schmelzpunkt des g-Strophanthins (Str.) ist im Schrifttum als unscharf bekannt; die Werte liegen zwischen 180 und 200 °. Bei unseren Untersuchungen[1] konnten wir feststellen, daß der bisher bekannte Schmelzpunkt eigentlich nur einen *Erweichungspunkt* darstellt, bei dem *amorphes Str.*, wie es nach dem Wasserverlust durch Erwärmen zurückbleibt, allmählich in den flüssigen Zustand übergeht. *Kristallisiertes wasserfreies Str.* schmilzt erst zwischen 240 bis 245 °; es bildet sich aus einem einzigen Hydrat, das bei der üblichen Darstellung nicht oder nur in geringer Menge entsteht.

Die Hydrate werden in folgendem mit I, II, III und IV bezeichnet, wobei I das wärmebeständigste und wasserärmste darstellt, während der Wassergehalt der drei weiteren mit den Ziffern ansteigt. Die Untersuchungsergebnisse[1] sind in der Tabelle wiedergegeben.

Die Handelspräparate bestehen in der Hauptmasse aus Hyd. III; geringe Mengen des wasserreicheren Hyd. IV sind jedoch immer vorhanden, während das wasserarme Hyd. II nicht immer und in wechselnder Menge enthalten ist. Von den vier untersuchten Handelspräparaten be-

Tabelle.

Bezeichnung der Hydrate	Molek. H_2O	Fp. °	Schmelzen unter Paraffinöl °	Kristallsystem	Lösungsmittel für die Herstellung	Besonderes Verhalten
I	2	180—185	—	monoklin	Aceton, Alkohol, wäßrige Kochsalzlösung	Verlust d. Doppelbrechung 170—175°
II	3	240—245	140—145	rhombisch	Aceton, heißes Wasser	Übergang in wasserfr. Str.
III	8	180—185	93	tetragonal	Wasser bei ~ 70°	Übergang in Hydrat I oder II
IV	10	180—185	90	rhombisch (pseudotetragonale Zwillinge)	Wasser unter ~ 50	Übergang in Hydrat III oder I

standen zwei aus Hyd. III mit geringer Menge Hyd. IV; im dritten Präparat wurde auch eine geringe Menge von Hyd. II nachgewiesen, während das vierte zu etwa einem Drittel aus Hyd. II bestand.

Hyd. III bildet quadratische, pflastersteinartige Blättchen (Abb. 1), die infolge der tetragonalen Symmetrieverhältnisse zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben. Nur die parallel zur Hauptachse orientierten Prismen hellen düster bräunlich auf. Das wasserreichste Hyd. IV, das immer bei überstürzter Kristallisation aus erwärmten Lösungen beim Abkühlen auffällt, kristallisiert ebenfalls in quadratischen Blättchen, die aber meist dünner und größer sind und zwischen gekreuzten Nicols sofort von Hyd. III zu unterscheiden sind. Sie leuchten im Gegensatz zu Hyd. III schwach doppelbrechend auf und zeigen eine Felderteilung wie durch ein Fensterkreuz (Abb. 2). Hydrat II kristallisiert in Nadeln oder Stengeln aus heißem Wasser und auch aus Acetonlösungen (Abb. 3). Hyd. I entsteht beim Erhitzen der Hydrate III und IV. In Wasserlösung ist Hyd. I unbeständig, kann aber aus Kochsalzlösung in schönen, polaren Prismen leicht erhalten werden (Abb. 4).

Für die mikroskopische Identifizierung lassen sich die Hydrate III, IV und I sehr gut verwenden. Schöne Kristalle der Hydrate erhält man durch Einwirkung von Wasser (III und IV) oder von Kochsalzlösung (I) auf glasige Massen von Strophanthin, die durch rasches Verdunsten einer methylalkoholischen Lösung erzeugt wurden. Dazu bringt man eine

kleine Probe der auf Str. zu prüfenden Substanz auf ein kleines Deckglas (12 × 12) und fügt 1 bis 2 Tropfen Methylalkohol zu, in dem sich Str. *leicht löst*. Es ist von Vorteil, das Deckglas auf eine erwärmte Unterlage (50 bis 60°) zu legen, damit der Methylalkohol rasch verdampfen kann. Nach dem Eintrocknen bleiben in der Regel nur wenige, glasig erscheinende Streifen auf dem Deckglas zurück. Man verwendet bei diesem Versuch

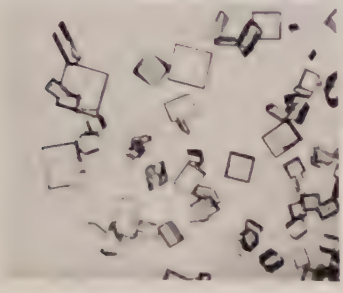


Abb. 1. Quadratische und prismatische Kristalle des Hydrates III.

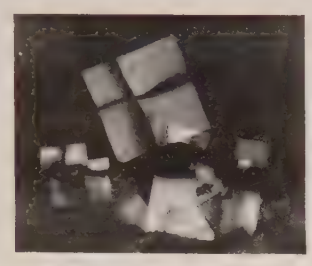


Abb. 2. Hydrat IV mit charakteristischer Felderteilung zwischen gekreuzten Nicols.

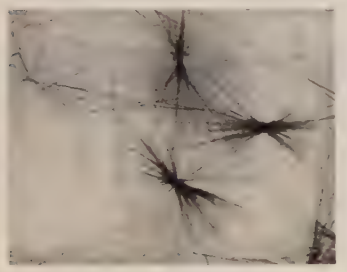


Abb. 3. Nadelbüschel des Hydrates II aus heißen Lösungen.

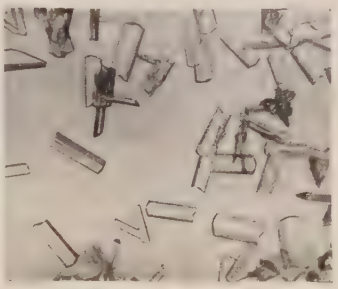


Abb. 4. Polare Kristalle des Hydrates I.

absichtlich ein *kleines* Deckglas und vor allem *keinen* Objektträger, weil die Methylalkohollösungen die Eigenschaft haben, auf Glas stark zu kriechen, wodurch die Substanz auf eine zu große Fläche verteilt würde. Wenn man das Kriechen der Lösungen auch durch Abreiben des Objektträgers mit einem in Wachs-Benzol-Lösung getauchten Lappen eindämmen kann, ist doch das Auftropfen auf Deckgläser von Vorteil. Das Deckglas mit dem Rückstand nach unten wird dann auf einen Objektträger gelegt und seitlich 1 Tropfen Wasser zugefügt. In wenigen Sekunden bilden sich Kristalle von Hyd. IV in dünnen Vierecken, die anfänglich so schwach doppelbrechend sind, daß sie kaum zwischen gekreuzten Nicols aufleuchten. Nach einiger Zeit werden die Kristalle dicker und treten mit ihrer charakteristischen Felderteilung deutlich hervor (Abb. 2).

Einige Minuten später erscheinen die in der Regel derberen Quadrate von Hyd. III, die zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben.

Man kann als weiteres Kennzeichen noch die *Lichtbrechung* bestimmen, wozu am besten die dicken Quadrate von Hyd. III wegen ihres isotropen Verhaltens geeignet sind. Um schöne Kristalle dieses Hydrates zu erhalten, benützt man folgende Arbeitsweise: Man bringt eine kleine Menge der Handelssubstanz auf einen Objektträger und zerdrückt sie mit einem zweiten. Dann bedeckt man das Kristallpulver, ohne es weiter zu verteilen, mit einem Deckglas, auf dem ein Tropfen Wasser hängt. Das Präparat wird nun mäßig erwärmt und dabei ständig beobachtet, denn es sollen beim Erwärmen noch Kristallreste übrigbleiben. Beim Übertragen auf eine kalte Unterlage wachsen nun die Restkristalle zu schönen Quadraten oder auch Prismen aus. Wenn das Wasser verdunstet ist, läßt man von der Seite her Nelkenöl ($n = 1{,}54$) einfließen. Die Kristalle zeigen sich etwas schwächer lichtbrechend als das umgebende Nelkenöl. Wenn man anschließend am Heiztisch erwärmt (nach dem von *Emmons*[6] angegebenen Verfahren), so tritt Gleichheit der Lichtbrechung zwischen 44 und 46° ein.

Zur Erzeugung von Hyd. I läßt man auf den Methylalkoholrückstand statt reinen Wassers eine Kochsalzlösung einwirken, wobei schöne Prismen oder Stengel mit meist fünfeckigem Umriß (Abb. 3) entstehen. Der Habitus schwankt mit der Konzentration der NaCl-Lösung; bei stark konzentrierten Lösungen bilden sich kurz prismatische oder tonnenförmige Kristalle, bei geringerer Konzentration schlanke Prismen oder Stengel. Hyd. I entsteht auch aus Hyd. III oder IV mittels Kochsalzlösung. Es werden einige Kristalle auf einem Objektträger mit einem Deckglas bedeckt, seitlich etwas Kochsalzlösung hinzugefügt und hierauf am Heiztisch auf etwa 40 bis 50 erwärmt. Die ursprünglichen Kristalle lösen sich rasch unter Ausfallen von Stengeln des Hyd. I auf.

Die leichte Löslichkeit des g-Strophanthins in Methylalkohol macht letzteren zur Extraktion aus Mischungen oder aus dem Samen von Strophanthus gratus geeignet. Diesbezügliche Versuche wurden an einer 1% Strophanthin enthaltenden Milchzuckermischung durchgeführt. Eine Lanzettnadel voll Substanz wird am besten auf einem Glasfrittenfilter mit Methylalkohol übergossen, das Filtrat auf zwei kleine Deckgläser gebracht und, wie oben beschrieben wurde, der Methylalkohol in der Wärme verdunstet. Bei der Probe an Gratussamen genügt ein Viertel des Samens; nach Zerkleinerung wird zunächst mit Petroläther entfettet, dann der Rückstand auf ein Filter gebracht und mit Methylalkohol übergossen. Das Filtrat wird sofort auf zwei Deckgläser verteilt. Auf den Rückstand des einen Deckglases läßt man reines Wasser, auf den des anderen Kochsalzlösung einwirken und erhält wieder im ersten Fall die charakteristischen Hydrate III und IV, im zweiten Fall Hydrat I.

Als weiteres Hilfsmittel für den mikroskopischen Nachweis soll noch auf die Bestimmung der *Lichtbrechung der Schmelze* mittels der *Glaspulvermethode*[7,8] hingewiesen werden. In den *Koflerschen* Tabellen[8] ist für geschmolzenes Strophanthin 1,5400 bis 1,5300 angegeben. Die Angabe der Lichtbrechung zwischen zwei Gläsern soll besagen, daß die Lichtbrechung der Substanz unmittelbar nach dem Schmelzen zwischen den beiden genannten Gläsern liegt und daß eine genauere Bestimmung aus irgendeinem Grund nicht möglich ist. Da die handelsüblichen Str.-Präparate bei der Schmelzpunktbestimmung nur erweichen und sich viele Bläschen entwickeln, unterließen wir seinerzeit eine genauere Bestimmung. Bei der jetzigen Untersuchung zeigte sich, daß die starke Bläschenentwicklung nicht auf eine Zersetzung zurückzuführen ist, sondern durch das bei raschem Erhitzen erst beim Schmelzen entweichende Wasser bedingt ist. Die Lichtbrechung läßt sich ohne weiteres genau bestimmen, und zwar tritt Gleichheit der Lichtbrechung bei Verwendung des Glaspulvers 1,5400 bei 178 bis 180° mit 1,5301 218 bis 220° ein. Um bei der Bestimmung möglichst wenig durch die Bläschenentwicklung gestört zu sein, ist folgendes Vorgehen zu empfehlen. Die Substanz wird auf einem Objektträger zunächst ohne Deckglas geschmolzen und einige Zeit so belassen, damit das Wasser entweichen kann und ein besseres Zusammenfließen der zähen Tropfen erreicht wird. Erst dann wird das entsprechende Glaspulver aufgestreut und ein heißes Deckglas aufgepreßt. An derartigen Präparaten läßt sich die Lichtbrechung ohne weiteres auch einige Male hintereinander bestimmen, woraus hervorgeht, daß bei kurzdauernder Erhitzung keine nennenswerte Zersetzung des g-Strophanthins eintritt.

Zusammenfassung.

Für den mikroskopischen Nachweis wird folgendes Vorgehen empfohlen: Zwei kleine Proben werden je auf einem kleinen Deckglas, auf einer leicht gewärmten Unterlage liegend, mit Methylalkohol betropft und das Verdunsten der Lösung abgewartet. Jedes Deckglas wird mit dem Rückstand nach unten auf einen Objektträger gelegt. Ein Präparat versetzt man mit einem Tropfen Wasser, das andere mit einer mehrprozentigen NaCl-Lösung. Bei Vorhandensein von g-Strophanthin entstehen im ersten Präparat quadratische Kristalle, die teils zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben (Abb. 1), teils eine fensterkreuzartige Felderteilung (Abb. 2) zeigen. Im zweiten Präparat bilden sich schöne, prismatische Fünfecke, die an einem Ende dachförmig begrenzt, am anderen aber gerade abgeschnitten sind oder häufig schwalbenschwanzartig ausgespart erscheinen (siehe Abb. 4). Zur weiteren Charakterisierung kann die oben beschriebene Bestimmung der Lichtbrechung der Kristalle oder Schmelze herangezogen werden.

Summary.

The following procedure is recommended for the microchemical detection. Two small samples, each on a separate cover glass, set on a slightly warmed support, are treated with drops of methyl alcohol. After the liquid has evaporated, each cover glass with the residue on the under side is placed on a microscope slide. One preparation is treated with a drop of water, the other with NaCl solution (several %). In the presence of strophantine, quadratic crystals are formed in the first preparation, part remaining dark between crosed Nicols (Fig. 1), and part showing a division of the field resembling windowcross bars (Fig. 2). Beautiful prismatic pentagons form in the second preparation, with roof-shaped boundaries at one end, but cut off at the other end, or often they appear intow a swallow tail. For further characterization, the above described determination of the refraction of the crystals or melting point can be employed.

Résumé.

La technique suivante est recommandée pour l'identification microscopique: deux petits échantillons sont déposés sur un couvre objet reposant sur un support légèrement chauffé; un les humecte de quelques gouttes d'alcool méthylique et attend l'évaporation du solvant. Chacun des couvre objet porteur d'un résidu est déposé (résidu vers le bas) sur un porte objet. L'un des résidus est traité par une goutte d'eau, l'autre par une solution de chlorure de sodium à quelques pourcents. En présence de strophantine il apparait dans le premier essai des cristaux quadratiques qui restent obscurs entre nicols croisés (fig. 1) et d'autres cristaux qui montrent un champs cloisoné (fig. 2). Dans le deuxième essai, il se forme de beaux prismes pentagonaux avec une face en toit d'un coté et tronqués de l'autre ou en forme de queue d'hirondèle. La caracterisation peut être complétée par l'indice de réfraction ou le point de fusion des cristaux.

Literatur.

[1] *L.* und *A. Kofler*, Mh. Chem. **80**, 555 (1949).

[2] *H. Thoms*, Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **14**, 104 (1904).

[3] *Arnaud*, C. r. acad. sci., Paris **107**, 1011 (1888).

[4] *F. Wyrouboff* bei *Arnaud*[3].

[5] *Jacobs* und *Bigelow*, J. Biol. Chem. **96**, 647 (1932).

[6] *R. C. Emmons*, Amer. Mineralogist **13**, 504; **14**, 414; Chem. Zbl. **1928**, II, 2545; **1930**, I, 1502.

[7] *L. Kofler*, Mikrochem. **22**, 241 (1937).

[8] *L.* und *A. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Beitrag zur Mikroacetylbestimmung.

Von

G. Kainz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 30. November 1949.)

Bei der Mikroacetylbestimmung besteht eine experimentelle Schwierigkeit darin, die aus der Acetylverbindung gebildete Essigsäure frei von Begleitstoffen aus dem Verseifungsgemisch abzutrennen, um sie maßanalytisch bestimmen zu können. So stören bei der Titration Kohlendioxyd sowie das bei einigen Verfahren aus der Toluolsulfosäure oder der Schwefelsäure abgespaltene Schwefeldioxyd. Die Gegenwart von CO_2 konnte auch bei den derzeit meist verwendeten Verfahren, wie bei dem Verfahren von *R. Kuhn* und *H. Roth*[1], das neuerdings von *E. Wiesenberger*[2] verbessert wurde, sowie bei der nach dem Prinzip von *F. Freudenberg* entwickelten Mikrobestimmung von *E. Wiesenberger*[3] nicht ausgeschlossen werden. Bei letzterem Verfahren tritt CO_2 in stärkerem Maße auf, was dadurch bedingt erscheint, daß die alkalische Acetatlösung beim Einengen auf freier Flamme zur Entfernung des Alkohols aus der Luft CO_2 aufnimmt. Bei der Bestimmungsmethode von *W. Hurka* und *H. Lieb*[4] tritt außerdem noch SO_2 auf.

Bei allen Verfahren muß daher vor der Titration das stark störende CO_2 sowie das gelegentlich auftretende SO_2, das allerdings auch jodometrisch bestimmt werden kann, entfernt werden. Dies erfolgt durch Kochen der essigsauren Lösung im offenen Kölbchen. Die quantitative Trennung wird aber dadurch erschwert, daß die Essigsäure beim Kochen zum Teil mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Da der entweichende Dampf nicht kondensiert wird, können hiebei nicht unbeträchtliche Mengen an Essigsäure verloren gehen. Daher sind auch in der Literatur eingehende, aber bei den einzelnen Verfahren verschiedene Angaben über die optimale Kochdauer, bei der CO_2 quantitativ entfernt und noch kein Essigsäureverlust eingetreten sein soll oder ein Kompensationswert erreicht ist, angeführt, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Autor	Optimale Kochdauer	Verlust an Essigsäure in		
		10 Sek.	20 Sek.	60 Sek.
F. Pregl u. *A. Soltys*[5]	20 Sek.			
A. Friedrich u. *S. Rappoport*[6]	7 Sek.		5%	25%
R. Kuhn u. *H. Roth*[1]	7— 8 Sek.			
W. Hurka[7]	10—11 Sek.	bis 1,2%	bis 3%	bis 5%
E. Wiesenberger[3]	5 Sek.			
E. Wiesenberger[2]	20 Sek.	0%	0%	0,1—0,2%

Die Angaben sind also sehr widersprechend und mit Recht stellen *W. Hurka* und *H. Lieb*[4] fest: „Die Acetylbestimmung besitzt solange kein Anrecht auf absolute Genauigkeit, solange das CO_2 durch Kochen vor der Titration entfernt werden muß". Ohne Zweifel erfordert das Wegkochen des CO_2 ohne Essigsäureverlust eine besondere Geschicklichkeit und bereitet dem weniger Geübten oft erhebliche Schwierigkeiten.

Im Hinblick auf diese Schwierigkeiten erschien es zweckmäßig, sich nochmals mit der maßanalytischen Bestimmung der bei der Acetylbestimmung erhaltenen Essigsäure, bzw. mit der quantitativen Abtrennung des CO_2 und SO_2 zu beschäftigen. Die diesbezüglichen Versuche führten zu dem Ergebnis, daß der Essigsäureverlust beim Kochen in entscheidendem Maße von der Konzentration der Essigsäure abhängt. In etwa 0,01 n Lösungen, wie bei dem Verfahren von *A. Friedrich*[6], ist der Essigsäureverlust noch sehr beträchtlich. In sehr verdünnten Lösungen hingegen wie bei dem Verfahren von *E. Wiesenberger*[2] (zirka 0,002 n) ist der Verlust bereits ziemlich gering, doch ist in den kondensierten Dämpfen noch eindeutig CH_3COOH nachweisbar. Vermindert man demnach die Konzentration an freier Essigsäure durch Zugabe von gestellter Lauge bis knapp vor den Äquivalenzpunkt, so ist der Essigsäureverlust ebenfalls sehr gering. Auch die Entfernbarkeit des CO_2 und SO_2 hängt vom Volumen der aufzukochenden Lösung ab, erfordert aber im ungünstigsten Falle bis zu 20 Sekunden. Wenn also der Essigsäureverlust unter Umständen auch sehr gering sein kann, so beeinflußt ein Verlust von z. B. 12 γ CH_3COOH, entsprechend 0,02 ccm einer 0,01 n-Lösung, das Resultat schon um zirka 0,1% CH_3CO. Es gelingt nun in folgender einfacher Weise, zu völlig einwandfreien, von einer bestimmten Kochdauer unabhängigen Resultaten zu gelangen.

Die essigsaure Lösung wird zur Entfernung des CO_2 und SO_2 gekocht, jedoch nicht wie bisher im offenen Kölbchen, sondern unter Kondensation der Dämpfe durch einen Kühlzapfen. Hiebei hat sich eine mit Wasser gefüllte Eprouvette, die mit zwei seitlichen Glashäkchen in das Kölbchen eingehängt werden kann, sehr bewährt. Wie sich experimentell gezeigt hat, entweichen bei bestimmter Kochdauer quantitativ CO_2 und SO_2

aus der kochenden Lösung, während die mit den Wasserdämpfen flüchtige Essigsäure am Kühlzapfen kondensiert wird und in die Lösung zurückfließt. Die Titration erfaßt dann verlustlos die Essigsäure ohne Störung durch CO_2 und SO_2.

Experimenteller Teil.

1. Bestimmung des Essigsäureverlustes beim Kochen im offenen Kölbchen.

Die hiefür verwendete zirka 0,02 n CH_3COOH-Lösung wurde durch Verdünnung von 0,27 ccm reinstem Eisessig mit 250 ccm ausgekochtem dest. Wasser hergestellt. Zur Entfernung von CO_2 wurde die Lösung unter Rückfluß (Kühler der Acetylbestimmungsapparatur nach *E. Wiesenberger*[3]) 3 Minuten gekocht und dabei durch das Entlüftungsröhrchen CO_2-freie Luft durchgeleitet. Die Lösung gelangte in einer automatischen Bürette zur Verwendung. Die Ausführung der Titrationen erfolgte wie bei den erwähnten obigen Acetylbestimmungen acidimetrisch mit Phenolphtalein, das nach unseren Erfahrungen vor allen vorgeschlagenen Indikatoren (Thymolblau, Thymolblau-Phenolphtalein) den Umschlagspunkt am deutlichsten zeigt und den geringsten Leerwert aufweist. Hiebei wurde durch eine Marke am Kölbchen bei der Titration stets das gleiche Volumen, wenn nicht anders angegeben, eingehalten und hiefür der Leerwert des Indikators bestimmt und in Rechnung gestellt.

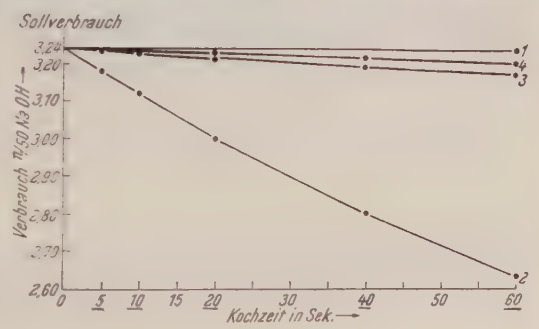


Abb. 1.

a) 3 ccm zirka 0,02 n CH_3COOH wurden in einem offenen Quarzkölbchen erhitzt. Kochdauer 5, 10, 20, 40 und 60 Sekunden. Bei der Titration mit 0,02 n NaOH wurden die in Abb. 1, Kurve 2, wiedergegebenen Werte erhalten.

b) 3 ccm zirka 0,02 n CH_3COOH wurden mit 27 ccm Wasser verdünnt (Lösung zirka 0,002 n) und wie oben gekocht: Kurve 3.

c) Da die Verdünnung von 3 ccm 0,02 n CH_3COOH zu einer 0,0002 n-Lösung ein zu großes Volumen erfordern würde, wurden 3 ccm zirka 0,02 n CH_3COOH bis 0,3 ccm vor den Äquivalenzpunkt mit 0,02 n NaOH versetzt, auf 30 ccm verdünnt und wie oben gekocht: Kurve 4. Annähernd dieselbe Kurve ergibt sich, wenn die neutralisierte Essigsäure-

lösung mit 0,3 ccm 0,02 n HCl übersäuert und gekocht wird. Wenn die Lösung noch weniger freie Essigsäure enthält, wird praktisch die Kurve 1 erreicht. Dasselbe wurde auch bei Übersäuerung der zuvor neutralisierten Essigsäurelösung mit sehr wenig 0,01 n HCl (0,05 bis 0,1 ccm) festgestellt.

2. Versuche unter Verwendung eines Kühlzapfens.

3 ccm zirka 0,02 n CH_3COOH wurden in einem Quarzkölbchen am Drahtnetz erhitzt. Zur Kondensation der Dämpfe wurde ein Kühlzapfen eingehängt. Dieser war eine mit kaltem Wasser gefüllte Eprouvette von etwas geringerem Durchmesser als der Kolbenhals des Erlenmeyerkölbchens und hatte in 7 cm Abstand vom Boden zwei seitliche Glashäkchen angebracht. Kochdauer 5, 10, 20, 40 und 60 Sekunden. Nach Abspülen des Kühlzapfens mit heißem CO_2-freiem Wasser (2 bis 3 ccm) aus einer Mikrospritzflasche mit Handgebläse wurde mit 0,02 n NaOH bis zum Umschlag von Phenolphtalein titriert. Werte in Kurve 1.

3. Versuche zur Entfernung von CO_2 und SO_2 aus Essigsäure-Lösung.

a) 3 ccm zirka 0,02 n CH_3COOH, auf 20 ccm verdünnt, verbrauchten 3,24 ccm 0,02 n NaOH.

b) In 2 ccm 0,02 n NaOH wurde bis zur Entfärbung von Phenolphtalein CO_2 eingeleitet. Nach Zugabe von 3 ccm zirka 0,02 n CH_3COOH wurde zur Entfernung des CO_2 30 Sekunden im Quarzkölbchen mit Kühlzapfen gekocht. Bei der Titration ergab sich ein Gesamtverbrauch von 3,24 ccm 0,02 n NaOH, also derselbe Wert wie bei CO_2-freien Lösungen.

c) Statt CO_2 wurde SO_2 eingeleitet und wie unter b) behandelt. Gesamtverbrauch an 0,02 n NaOH = 3,24 ccm.

4. Acetylbestimmung.

a) Bei den Bestimmungsmethoden nach *R. Kuhn* und *H. Roth*[1] sowie bei der modifizierten Methode nach *E. Wiesenberger*[2] und bei dem Verfahren von *W. Hurka* und *H. Lieb*[4] liegt eine verdünnte CH_3COOH vor. Die Lösung wird nun unter Verwendung eines Kühlzapfens 30 Sekunden gekocht, der Kühlzapfen mit 2 bis 3 ccm heißem Wasser abgespült und die Lösung in der Hitze titriert. Zur Kontrolle wird mit 0,05 bis 0,1 ccm 0,01 n HCl angesäuert, 20 Sekunden gekocht und sodann titriert.

b) Bei dem Verfahren von *E. Wiesenberger*[3] liegt eine alkalische alkoholhältige Natriumacetatlösung vor. Nach Vorschrift von *E. Wiesenberger* wird der Alkohol auf freier Flamme weggedampft. Hiebei nimmt die alkalische Lösung erhebliche Mengen CO_2 auf, die, wie wir festgestellt haben, oft über 1,0 ccm 0,01 n NaOH abbinden. Zur Entfernung des CO_2 wird daher vorerst die alkalische Acetatlösung gegen Phenolphtalein

mit 0,01 n HCl neutralisiert und nach Übersäuern mit 1,0 bis 1,2 ccm 0,01 n HCl unter Verwendung eines Kühlzapfens gekocht. In 20 bis 30 Sekunden ist mit Sicherheit CO_2 quantitativ entfernt und die Lösung wird sofort in der Hitze titriert. Es erübrigt sich, die ausgezeichneten Acetylwerte, wie sie auch von weniger Geübten erhalten wurden, im einzelnen anzuführen.

Zusammenfassung.

Die bisher bei Acetylbestimmungen bestehende Unsicherheit bei der Entfernung des CO_2 und SO_2 aus Essigsäurelösung beim Kochen im *offenen* Kölbchen kann durch Einhängen eines Kühlzapfens in das Erlenmeyerkölbchen, wobei die sonst entweichende Essigsäure kondensiert wird, während CO_2 und SO_2 quantitativ entweichen können, beseitigt werden. In Anwendung auf die derzeit üblichen Acetylbestimmungen konnten auch von weniger Geübten stets ausgezeichnete Werte erhalten werden.

Summary.

Acetyl determinations have hitherto suffered from an uncertainty in the removal of the CO_2 and SO_2 from the acetic acid solution by boiling in a small open flask. This can be eliminated by suspending a cooling cone in the Erlenmeyer flask, whereby the acetic acid usually evolved is condensed, wereas the CO_2 and SO_2 can issue quantitatively. When applied to the usual acetyl determination, excellent results could invariably be obtained even by operators with little experience.

Résumé.

Jusqu'ici le microdosage de l'acetyle présentait certaines incertitudes du fait de dégagements de CO_2 et de SO_2 au cours de l'ébullition en vase ouvert. Cet inconvénient peut être éliminé en suspendant dans le ballon récepteur (dans lequel est condensé l'acide acétique) un cône réfrigérant. Ainsi sont quantitativement éliminés CO_2 et SO_2. De très bons résultats peuvent être obtenus par cette méthode sans qu'il soit nécessaire de faire beaucoup d'exercices.

Literatur.

[1] *R. Kuhn* und *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).
[2] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **33**, 51 (1947).
[3] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **30**, 241 (1942); daselbst auch weitere Literaturangaben über Acetylbestimmungen.
[4] *W. Hurka* und *H. Lieb*, Mikrochem. **29**, 258 (1941).
[5] *F. Pregl* und *A. Soltys*, Mikrochem. **7**, 1 (1929).
[6] *A. Friedrich* und *S. Rappoport*, Biochem. Z. **251**, 432 (1932).
[7] *W. Hurka*, Mikrochem. **31**, 5 (1943) und Mikrochem. **30**, 228 (1942).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Über Methoden zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen.

(Zweite Mitteilung*.)

Von

H. Lieb und **W. Schöniger.**

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Dezember 1949.)

Weitere Versuche zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen machen eine kurze Ergänzung zu unserer 1. Mitteilung notwendig.

1. Bei *langdauerndem Erhitzen am Rückfluß* zeigte sich, daß das senkrecht aufgesetzte Kugelkühlrohr (Abb. 2)** nicht genügend wirksam ist, so daß zu große Lösungsmittelverluste auftreten. Eine vollkommene Abhilfe schafft folgende Anordnung:

Abb. 1.

Auf das Reaktionsgefäß wird mit einfach durchbohrtem Kork das Kugelkühlrohr (Abb. 3) dermaßen aufgesetzt, daß es schräg nach oben steigt. Man umwickelt mit mehreren Lagen Filterpapier und kühlt durch auftropfendes Wasser wie bei der Wasserdampfdestillation (Abb. 7).

2. Bei der *Wasserdampfdestillation* (Abb. 7) ist es zweckmäßig, das Dampfentwicklungskölbchen mit einem doppelt durchbohrten Kork zu verschließen und zusätzlich ein ungefähr 20 cm langes Glasröhrchen, welches bis zum Boden reicht, als Steigrohr einzusetzen. Dadurch erübrigt sich das Öffnen des Kölbchens nach Beendigung der Destillation.

3. Beim *Umkristallisieren* kann für die Reinigung mit Tierkohle das Filtrieren mit dem Geräte nach Abb. 1 wie folgt umgangen werden.

* Erste Mitteilung: Mikrochem. **34**, 336 (1949).

** Die eingeklammerten Abbildungsnummern beziehen sich auf die erste Mitteilung.

Ein zirka 4 cm langes Jenaer Filterröhrchen mit Glasfritte (G 3) und kurzem Ablauf paßt lose in ein kurzes Reagensglas. Oben trägt das Röhrchen einen Kragen und sitzt mit einem Gummiring auf dem Rand des Zentrifugengefäßes auf. Die mit Aktivkohle gekochte Lösung wird auf die Fritte gegossen und zentrifugiert. Die in der Abbildung gezeigte Anordnung hält bis zu 3000 U/Min. aus.

4. Zum *Extrahieren*, welches besonders beim Gewinnen von Naturstoffen verwendet wird, eignet sich — falls man keinen anderen Extraktor für kleine Mengen zur Verfügung hat — die in Abb. 2 gezeigte einfache Anordnung.

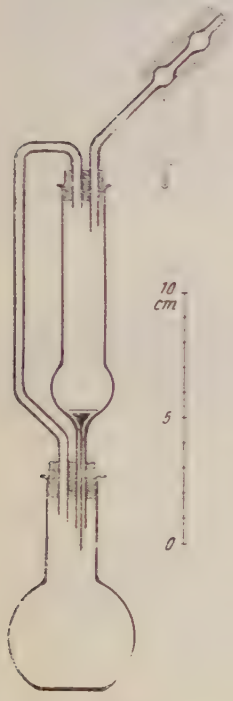


Abb. 2.

Eine Beschreibung der Apparatur erübrigt sich. Die Kühlung erfolgt auch hier mit dem schrägen Kugelkühlrohr, welches durch auftropfendes Wasser gekühlt wird. Um an einem Beispiel die Wirksamkeit dieser Anordnung zu zeigen, sei erwähnt, daß aus 5 g Teestaub 0,1 g reines Coffein extrahiert werden konnte; das ist eine Menge, welche der in der „Praxis" von *Gattermann*[1] angegebenen entspricht.

5. Die *chromatographische Adsorption* — eine Methode, die oft zur Trennung von Stoffgemischen, welche durch Kristallisation nicht zu trennen sind, verwendet wird — kann mit der in Abb. 3 gezeigten einfachen Anordnung durchgeführt werden. Das *Adsorptionsrohr* (Innendurchmesser 4 mm) ist an einer Stelle kapillar verengt. An Stelle der bei größeren Röhren verwendeten Siebplatte, ist ein Asbestpfropf angebracht. Die Anordnung wird in der Saugeprouvette (Abb. 6) befestigt. Der Kühlmantel, welcher mit Eiswasser gefüllt werden kann, verhindert bei Verwendung von tiefsiedenden Lösungsmitteln (Petroläther) ein vorzeitiges Verdampfen derselben.

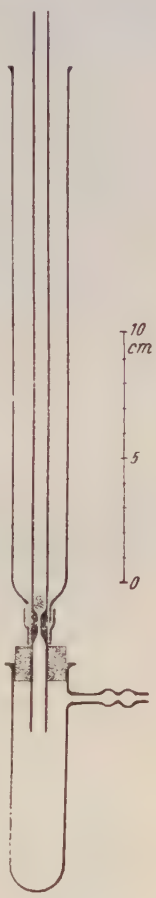


Abb. 3.

Mit diesem einfachen Adsorptionsrohr konnte die Trennung der Blattfarbstoffe aus Spinat und die Reinigung von Rohanthracen durchgeführt werden. Dabei wurde nach der Arbeitsvorschrift gearbeitet,

wie sie in *Gattermann-Wieland*, „Die Praxis des organischen Chemikers", 31. Aufl., angegeben ist, unter Verwendung von einem *halben Spinatblatt*. Das Adsorptionsrohr war mit 20 mm Aluminiumoxyd, 40 mm Calciumcarbonat und 100 mm Puderzucker gefüllt.

6. Schließlich wollen wir noch auf eine einfache *Rührvorrichtung* aufmerksam machen, die sich sowohl zum Rühren von kleinen Mengen, aber auch für größere Ansätze und zum Schütteln verwenden läßt.

Im Handel sind zur Zeit kleine, mit 24 V Gleichstrom zu betreibende Motoren (30 mm Durchmesser, 50 mm lang) erhältlich, die bei Nennspannung eine Tourenzahl von 8000 U/Min. haben. Ein solcher Motor wurde in einem Messingring gefaßt und auf die Achse ein Messingröhrchen fest aufgeschoben. In dieses Röhrchen können nun die verschiedensten Rührer eingesteckt werden; es kann aber auch eine kleine Scheibe, in welcher eine Schraube exzentrisch angebracht ist, befestigt werden. Letztere Anordnung dient in bekannter Weise zum Schütteln. Die Kleinheit des Motors ermöglicht ein bequemes Befestigen an jedem Stativ und in jeder gewünschten Stellung. Zum Betrieb ist ein 4 V-Akkumulator völlig ausreichend. Zur Steuerung der Tourenzahl kann ein Widerstand eingebaut werden.

Die in der ersten Mitteilung beschriebenen Glasgeräte bewähren sich, so daß keine Abänderung notwendig ist.

Folgende Präparate wurden mit Hilfe der von uns beschriebenen Methodik seither dargestellt:

Harnstoff, Acetonsemicarbazon, Benzylcyanid, Fettverseifung und Darstellung der freien Fettsäuren, Nitrosobenzol, Benzolmonosulfonsäure, Naphtholgelb S, Benzylalkohol und Benzoesäure aus Benzaldehyd (Canizzaro), Salicylaldehyd, p-Amino-dimethylanilin, Methylenblau, Tetraphenylhydrazin, Coffein aus Tee, Fluoresceinchlorid, Natriumpentacyano-aminoferroat, 4-Pyridyl-pyridiniumdichlorid, Barbitursäure, Isatin, Brom-malonsäure-diäthylester, Pentachloräthan, Phenylhydrazin-p-sulfonsäure, p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Echtlichtgelb G, Bornylamin, Tetranitromethan, m-Nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,5-Dinitrophenol, 4-Phenylsemicarbazid-hydrochlorid, p-Toluolsulfonsäure, p-Dinitrobenzol.

Die im folgenden angeführten Präparate wurden im normalen Ausbildungsgang von Studierenden der Chemie am 1. Chemischen Laboratorium der Universität Wien unter Leitung von Herrn Doz. Dr. *Karl Kratzl* hergestellt:

Guajakolacetat, Acetovanillon, Benzophenonoxim und *Beckmann*sche Umlagerung zu Benzanilid, α-Brom-propioguajakon, Propioguajakon-α-sulfosaures Natrium, Hippursäure, Methylphenylcarbinol, Malonsäure, Ferulasäure, 4,5-Diphenylglyoxalon, Dibenzalaceton, Dibenzylaceton, Phenylhydrazin und Dithizon.

Zusammenfassung.

Für das organisch präparative Arbeiten mit Substanzmengen von 1 bis 2 g wurden einfache, leicht und billig herstellbare Glasgeräte entwickelt und unter genauer Angabe der Maße in dieser und in der ersten Mitteilung beschrieben. Diese Geräte lassen sich bei allen wichtigen Arbeitsmethoden anwenden, die der organische Chemiker braucht, wie z. B. Lösen, Rühren, Kondensieren, Kristallisieren, Trennen von fest und flüssig, Destillieren unter gewöhnlichem und vermindertem Druck, fraktioniertes Destillieren, Destillieren mit Wasserdampf, Extrahieren und Sublimieren. Bei dieser Arbeitstechnik werden prozentuell annähernd die gleichen Ausbeuten erzielt wie unter Verwendung der bisher üblichen mehrfachen Menge an Ausgangsprodukt. Es wird dabei aber ganz wesentlich an Material und Zeit gespart.

Die entwickelte Methodik ist in erster Linie für die Anwendung im organisch-präparativen Praktikum für Studierende der Chemie bestimmt und hat sich in der Praxis bereits bewährt.

Summary.

Simple, light, easily manufactured glass apparatus has been prepared for preparatory organic work with substances of 1—2 grammes; this is described with details of measurements in this paper and in the former one. This glass apparatus can be adapted to all processes in which the organic chemist will need to use it, e. g. dissolving, stirring, condensing, crystallising, separating solids from liquids, distillation under normal or reduced pressure, fractional distillation, distillation with steam, extraction and sublimation.

By this technique practically the same percentage of output can be achieved as formerly, when a greater amount of substances were used, and a great saving of time and material is gained.

The method in question is suitable first and foremost for the practical laboratory work of students of chemistry, and has already proved its worth in practice.

Résumé.

Il s'agit ici et dans le premier rapport de verreries simples, légères et peu coûteuses pour le travail organique préparatoire avec substances de 1 -2 grammes; les données exactes avec mesures se trouvent dans les deux rapports.

Ces verreries sont propres à tous les travaux préparatoires essentiels au chimiste organique, par exemple pour délier, méler, condenser, cristalliser, pour séparer les corps solides des liquides, pour la distillation sous pression normale ou réduite, pour la distillation fractionnée, la distillation à vapeur d'eau, l'extraction et la sublimation.

L'on obtient par ce procédé technique à peu près le méme rendement percentuel que par celui en cours jusqu'ici, exigeant l'emploi d'une quantité plus grande de substances, — et en outre économie sensible de temps et de matériel se manifeste.

La méthode dont il s'agit est destinée tout d'abord aux travaux pratiques des étudiants de chimie dans les laboratoires, où elle a déjà fait preuve de son utilité.

Literatur.

[1] *L. Gattermann* und *H. Wieland*, Die Praxis des organischen Chemikers. Berlin: Verlag W. de Gruyter (1942). S. 392.

New York University, New York, N. Y.

Micro-Kjeldahl Determination without a Microbalance*.

By

J. B. Niederl and C. H. McBeth.

(Received December 17, 1949.)

A continuation of studies[2, 4] with the object of eliminating the use of a microchemical balance in organic micro analysis has led to a practical procedure for the determination of aminoid nitrogen, which requires little change in the customary micro *Kjeldahl*-method[3].

The material is dissolved in a suitable solvent to obtain a solution of exactly known concentration, approximately 10 mg per milliliter, and an aliquot is taken for the determination of nitrogen. The use of water for solvent or diluent, has given satisfactory results in clinical laboratories for many years. Since relatively few organic substances are water soluble, it was decided to try organic solvents such as methanol, ethanol, n-butanol, and acetone.

Preparation of Solution.

Depending on the amount of substance available, approximately 0,1 g or 0,25 g were weighed on an analytical balance to the nearest tenth of a milligram. The weighed samples were then transferred to volumetric flasks of either 10 ml or 25 ml capacity, and solvent was added until the desired volume was obtained. After mixing thoroughly, the solution was ready for analysis.

Digestion.

A *Pregl* wash-out pipet of 0,5 ml capacity was used for the transfer of the sample to the digestion flask. The pipet was rinsed twice with pure solvent.

It was found that the amount of sulfuric acid needed for the complete destruction of the organic matter varied with the solvent used. Two

* Communications, please, address to *C. H. McBeth*, 659 Dumbarton Ave, Baltimore 8, Md., USA.

milliliters of acid were required for methanol and ethanol, whereas 6 to 8 ml of acid were needed for the decomposition of solutions in butanol or acetone. Twenty to 30 mg of catalyst were added after treating the sample with the acid. It was found that selenium is much more effective than copper sulfate.

The size of the flame must be very carefully regulated at the start of the digestion. Methanol requires moderate heating for about one minute, whereafter a strong flame may be applied. Special care is required with ethanol, butanol, and acetone. Ethanol will not foam excessively when a low flame is used for the first five minutes. Butanol and acetone require about 45 minutes of heating over a low flame, before the strong flame necessary for the complete destruction of the organic matter may be applied. Foaming may be checked to some extent by strongly heating the upper part of the digestion flask by means of a Bunsen flame. If the bulb of the flask has a capacity of 30 ml, the foam will be less likely to enter the neck of the flask. As a general rule, the microflame may be turned on full as soon as the foaming begins to decrease.

The time required for digestion varies greatly with the solvent as may be seen from Table I.

Table I. Efficiency of Solvents.

Solvent	Time of Digestion	Foaming	Efficiency
Methanol	20 mins.	negligible	excellent
Ethanol	30 mins.	strong during first 5 mins.	good
n-Butanol	2 hrs.	excessive	poor
Acetone	2 to 3 hrs.	excessive	poor

Distillation and Titration.

In distillation and titration, the customary procedure[1, 3] was used with one exception. Instead of the usual 7 ml of 30 per cent sodium hydroxide solution, 10 ml of it were added to the digest. This precaution seems justified since the amount of acid used for digestion has been increased from two to six times.

Results.

The results presented in Table II were obtained by graduate students taking a course in quantitative organic microanalysis at New York University. Among the analyzed substances are representatives of the aliphatic, aromatic, and cyclic classes of organic aminoid compounds. In each instance about 5 mg of the substance was contained in the 0.5-ml portion of solution taken for the determination of nitrogen. The results

are as good as those obtained by using a microchemical balance for the weighing of the samples. Thus a typical micromethod becomes available to laboratories which do not possess microbalances.

Table II. Determination of Nitrogen in 0,5-ml Portions of 1% Solutions.

Substance	Solvent	Per Cent Nitrogen	
		Calculated	Found
n-Butyramide	Ethanol	16,06	16,13
			16,10
Succinimide	Ethanol	14,12	14,43
			14,16
Benzamide	Acetone	11,55	11,37
			11,32
Cyclohexylamine	Methanol	14,12	14,20
			13,92
Acetamide	Methanol	23,70	23,47
			23,60
Benzamide	Methanol	11,55	11,44
			11,31
Chloracetamide	Methanol	14,97	14,85
			14,73
Allylthiourea	Methanol	24,10	24,03
			23,88
Sodium o-Benzoic Sulfimide	Methanol	6,82	7,05
			7,10

Solvents containing more than two carbon atoms per molecule cannot be recommended, since they require long digestion periods with the use of a relatively large amount of sulfuric acid and, in addition, give rise to a great deal of foaming during digestion.

Summary.

Using an analytical balance, one weighs 0,1 g or 0,25 g of the substance to the nearest tenth of a milligram. The substance is then dissolved to give 10,00 ml of solution, of which 0,500 ml are used for the micro determination. Methanol and ethanol are recommended for solvents.

Zusammenfassung.

0,1 bis 0,25 g der Substanz werden auf der analytischen Waage auf ein Zehntelmilligramm genau abgewogen und dann in einem Meßkolben von entweder 10,00 oder 25,00 ml Inhalt eingetragen und gelöst. Nach Auffüllen bis zur Marke werden 0,500 ml der Lösung mit einer Auswaschpipette zur Ausführung der Mikro-Kjeldahlbestimmung abgemessen. Methylalkohol und Äthylalkohol haben sich als Lösungsmittel bewährt.

Résumé.

0,1 ou 0,25 g de substance sont pesés à 0,1 de mg près sur une balance analytique et portés respectivement dans un matras de 10,00 ou de 25,00 ml. Après dissolution et mise au trait, 0,500 ml sont prélevés à l'aide d'une auswaschpipette pour l'exécution d'un micro-Kjeldahl. L'alcool méthylique et éthylique se sont révélés de bons solvants.

Literature Cited.

[1] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*: Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis. 2nd ed., New York: John Wiley and Sons, N. Y., 1942.

[2] *J. B. Niederl, O. Trautz* and *W. Saschek*: Mikrochem. *Emich*-Festschrift, 1930, S. 219.

[3] *Fritz Pregl*: Die quantitative organische Mikroanalyse, 3rd ed., Berlin: J. Springer, 1930.

[4] *W. Saschek*: Ind. Engng. Chem., Anal. Ed., **3**, 198 (1931).

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne,
Farben- und Lackwerke, Graz-Gösting.

Ein einfaches Gerät zur Aufrechterhaltung einer Kohlendioxydatmosphäre.

Von

H. Flaschka.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. Dezember 1949.)

Es besteht manchmal die Notwendigkeit, eine Flüssigkeit unter Kohlendioxydatmosphäre aufzubewahren, wofür man meist einen *Kipp*schen Apparat verwendet. Dieser kann durch das nachstehend beschriebene, einfache Gerät ersetzt werden. In erster Linie war bei der Entwicklung dieses Apparates an die Einsparung des Kipp, sowie an eine Vereinfachung und Beweglichmachung der Titrieranordnung für $TiCl_3$-Maßlösungen gedacht worden. Aber auch zur Aufbewahrung anderer Flüssigkeiten ist die Anordnung geeignet und sicherlich weiterer Verwendung fähig.

Das in der Abbildung dargestellte Gerät* besteht aus den Hauptteilen *A* und *B*, die mittels Schliff (durch zwei Federn gesichert) verbunden sind. Von *B* führt der Winkelheber H_1 nach *A*. Sein Lumen ist am unteren Ende *K* zu kapillaren Dimensionen verengt. In den Teil *A* ragt von unten das stumpfwinkelig gebogene Rohr *R* hinein, während seitlich der Heber H_2 eingeschmolzen ist, der außen durch ein Stück Gummischlauch mit Glasstab oder Quetschhahn verschlossen wird.

Für den Gebrauch werden in *A* bis zur halben Höhe Marmorstückchen eingebracht, der Schliff gefettet, *B* eingesetzt und mit Schwefelsäure 1 : 1 gefüllt.

Die Titrieranordnung zur Titanometrie wird nach der bei *H.* und *W. Biltz*[1] skizzierten grundsätzlichen Anordnung zusammengebaut. Das T-Stück III mit *Kipp*schem Apparat fällt weg, dafür ist der Stopfen der Flasche dreifach durchbohrt. In die dritte Bohrung wird das Rohr *R*

* Das Gerät wurde nach unseren Angaben von der Glasbläserei K. Bartelt, Graz, Morellenfeldgasse 15, geblasen.

des Kohlendioxydentwicklers gesteckt, nachdem man durch leichtes Einblasen von Luft bei B etwas Säure nach A gedrückt hat, wodurch eine Entlüftung der Apparatur erreicht wurde.

Befestigt man die Flasche für die Maßlösung (für Mikroanalysen sind 250 bis 500 ml schon reichlich), sowie die Bürette nebst Zuführungen mit Klammern an einem Stativ, so ist eine einfache und transportable Einrichtung geschaffen. Wie auch sonst muß bei Neufüllung einige Tage gewartet werden, ehe man mit den Titrationen beginnt, um sicher zu sein, daß aller Sauerstoff in der Apparatur reduziert ist. Läßt man Lösung in die Bürette fließen, wird in der Flasche Unterdruck erzeugt und es erfolgt Zufluß von Säure aus B nach A, der durch die sofort einsetzende Gasentwicklung unterbrochen wird. Überschüssiges Kohlendioxyd entweicht durch H_1 über B nach außen. Bei Nichtgebrauch wird B mit einem gut dichtenden Gummistopfen verschlossen. Ist die Säure in B verbraucht, wird nachgefüllt und auch die Flüssigkeit durch Öffnen des Hebers H_2 aus A entfernt. Eine Füllung reicht nach unseren Erfahrungen zirka drei bis vier Wochen.

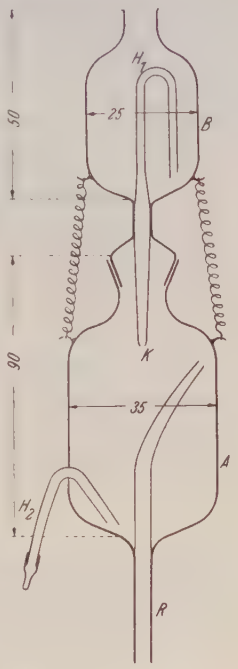


Abb. 1. Der CO_2-Entwickler. (Maße in mm.)

Zusammenfassung.

Ein einfaches Gerät wird beschrieben, das bei Titrieranordnungen mit unbeständigen Maßlösungen (z. B. Titan-(3)-chlorid u. a. m.) den Gebrauch des Kohlensäurekipp erübrigt und die Apparatur handlicher und leicht transportabel macht.

Summary.

A simple device has been described that eliminates the use of a carbon dioxide Kipp generator in the titration set-ups with unstable solutions (e. g., titanous chloride, etc.). The apparatus is thus made handier and easy to transport.

Résumé.

Il est décrit un dispositif simple de titrage qui dans le cas des solutions instables (telles que le chlorure de titane (3) et autres) nécessitant l'emploi de générateur de CO_2 (appareil de Kipp) rend l'appareil plus maniable et plus facilement transportable.

Literatur.

[1] *S. Hierzel*: Ausführung quantitativer Analysen, S. 141. Zürich 1947.

Aus der chemischen Abteilung der Universität Panama.

Quantitative Goldbestimmung mittels Morpholinoxalat.

Von

Lawrence S. Malowan.

(Eingelangt am 11. Januar 1950.)

Die quantitative Goldbestimmung auf nassem Wege begegnet Schwierigkeiten, die das trockene Kuppelationsverfahren als zuverlässiger erscheinen lassen. Gold in reinem Zustand wie auch in Legierungen ist leicht in Lösung zu bringen, aus welcher das Metall mit Reduktionsmitteln abgeschieden und nach dem Filtrieren verascht und gewogen werden kann. Soll nach diesem Prinzip eine Gewichtsanalyse durchgeführt werden, stellen sich jedoch Schwierigkeiten ein, welche die Genauigkeit des Verfahrens in Frage stellen. Gold wird von den bekannten Reduktionsmitteln in kolloidaler Form gefällt und eine Zusammenballung der Teilchen, die allein die Filtration ermöglicht, tritt erst nach längerer Wärmebehandlung ein und auch da nicht quantitativ. Empfohlen wird die Goldfällung mittels Oxalsäure[1]. Zur vollständigen Ausfällung soll eine solche Lösung jedoch 48 Stunden in der Wärme stehen. Nach unserer Erfahrung tritt aber diese Fällung auch dann nur unvollständig ein, die Goldteilchen bleiben sehr fein und passieren das Filter. Die für dieses Verfahren erforderliche lange Zeit ist ein weiterer Nachteil, welcher dessen Verwendung in einem technischen Betrieb unmöglich macht. Das Verfahren der Goldbestimmung auf nassem Wege nach *Vanino* und *Seeman*[2] weist dagegen manche Vorteile auf. Wasserstoffsuperoxyd fällt Gold aus alkalischer Lösung in Form leicht filtrierbarer, schwarzer Flocken. Die Gegenwart von Alkali nötigt dazu, den Niederschlag wiederholt auszuwaschen; dennoch kommt es leicht zu einer Verunreinigung des veraschten Metalles durch Alkali oder aber zur Auflösung geringer Goldmengen in der Waschflüssigkeit.

Die Zweckmäßigkeit einer neuen und verbesserten Bestimmungsmethode ist daher gegeben. Organische Reagenzien, die das Metall quantitativ in leicht filtrierbarer Form fällen und bei der Veraschung rückstandslos verdampfen, bieten hierzu die geeignete Grundlage. Wir fanden, daß Morpholinoxalat diesen Bedingungen entspricht.

In einer früheren Mitteilung[3] haben wir über den qualitativen Goldnachweis mittels Morpholin berichtet. Morpholin, ein zyklisches Amin von der Formel C_4H_9NO, ist das Produkt der Ringschließung des Diäthanolamins. Es ist eine Base mit charakteristischem Geruch und gibt gut geformte Kristalle mit Platinchlorid und Kaliumquecksilberjodid[4]. Wird eine Goldlösung mit etwas Morpholin erwärmt, tritt eine sich mehr und mehr vertiefende Violettfärbung und schließlich Ausflockung ein. Wir fanden, daß mittels Morpholinoxalat unmittelbare und quantitative Ausflockung erzielt werden kann. Die Morpholinbase fällt Kupfer als Hydroxyd und Platin als Komplexverbindung. Hingegen werden in Gegenwart eines Überschusses von Morpholinoxalat weder Kupfer noch Silber oder Platin gefällt.

Experimenteller Teil.

Das Fällungsmittel wird durch Auflösen von 9 g Oxalsäure und 17,5 g reinem Morpholin in etwa 50 ml destilliertem Wasser bereitet. Die Lösung ist leicht gelb gefärbt und hat ein p_H von 8,7. Die zu untersuchende, nur schwach saure Goldlösung soll frei von Salpetersäure sein. Sie wird zum Sieden gebracht und das Fällungsmittel in geringem Überschuß zugefügt. Die Abscheidung schwarzbrauner Flocken metallischen Goldes beginnt unmittelbar darauf. Man erwärmt weiter in einem bedeckten Becherglas bis die überstehende Flüssigkeit völlig klar geworden ist (etwa eine halbe Stunde). Die Goldflocken sammeln sich am Boden des Gefäßes an und sind leicht filtrierbar. Der Niederschlag wird gewaschen, verascht und gewogen. Im Tiegel verbleibt das Metall mit glänzend gelber Farbe, frei von jeglicher Verunreinigung.

Analysenergebnisse:

Einwaage mg Au	Auswaage mg Au
288,5	288,7
288,7	288,3
181,2	180,6
213,4	213,7

Zusammenfassung.

Morpholinoxalat kann als Fällungsreagens zur quantitativen Goldbestimmung mit Vorteil angewendet werden. Die Analysenergebnisse entsprechen nahezu den theoretischen Werten. Da dieses Reagens bei Anwendung eines Überschusses weder Kupfer noch Silber oder Platin abscheidet, bietet dieses Verfahren auch bei der Untersuchung von Legierungen gegenüber der Kuppellationsmethode den Vorzug erhöhter Genauigkeit.

Summary.

Morpholin Oxalate has been found as a reagent usefull for the quantitative determination of Gold. The method gives results which correspond nearly to theoretical values. In presence of an excess of the reagent, Copper, Silver and Platin remain in solution and therefor the estimation of Gold with morpholin oxalate may be performed in alloys also.

Résumé.

L'oxalate de morpholine peut être avantageusement utilisé comme réactif de précipitation en vue du dosage de l'or. Les résultats d'analyse sont voisins de la théorie. Etant donné qu'un excès de ce réactif ne précipite ni le cuivre, ni l'argent, ni le platine, ce procédé aura l'avantage de la précision sur celui de la coupellation dans l'examen des alliages.

Literatur.

[1] Treadwell-Hall: Quantitative Analysis, 1935, S. 250.
[2] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1968 (1899).
[3] Z. analyt. Chem. **118**, 100 (1939).
[4] Mikrochem. **26**, 319 (1939).

Buchbesprechungen.

Traude Bernert: **Die künstliche Radioaktivität in Biologie und Medizin.** Eine gemeinverständliche Einführung. Mit 27 Textabb. VI, 83 S. Wien: Springer-Verlag. 1949. S 18,—, sfr. 7,80, $ 1,80, DM. 6,—.

Die aus dem Institut für Radiumforschung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften stammende Broschüre trägt dem Umstand Rechnung, daß nunmehr auch den Naturwissenschaftlern Österreichs radioaktive Isotope als Hilfsmittel zur Lösung mannigfacher wissenschaftlicher Probleme wie auch für diagnostische und therapeutische Zwecke zur Verfügung stehen. Die Arbeit stellt sich hiermit in den Dienst der Bestrebungen des Radium-Institutes, die Anwendung dieser wertvollen Substanzen möglichst rationell zu gestalten. Denn eine der wesentlichen Voraussetzungen hierfür ist das Wissen um die Natur dieser Stoffe, ihr Verhalten und die Methodik ihrer Nutzbarmachung. Die Verfasserin hat sich durch die vorliegende Auswahl des in einer großen Zahl von Originalarbeiten niedergelegten Materials dankenswerte Verdienste erworben, von denen zweifellos in naher Zukunft eine befruchtende Wirkung auf die verschiedenen Zweige der Forschung erwartet werden darf. Durch die Anführung von typischen Beispielen für die Verwendung von Radioindikatoren werden zahlreiche Anregungen vermittelt. Auch der Mikroanalytiker wird sich dieser neuartigen Hilfsmittel gerne bedienen, da sie ihm die Möglichkeit bieten, die Grenzen seiner Arbeitsweise ganz erheblich zu erweitern, sei es hinsichtlich der Größenordnung seiner Meßtechnik, sei es im Hinblick auf die sehr weitgehend gesteigerte Empfindlichkeit verschiedener Nachweisverfahren. Die ausgewählten Beispiele, die sich im übrigen beliebig vermehren ließen, zeigen die Bedeutung dieser Verfahren besonders auf biochemischem Gebiet.

Um einem möglichst großen Kreis interessierter Fachvertreter gerecht zu werden, hat sich die Verfasserin um eine allgemein verständliche Darlegung erfolgreich bemüht, deren Wert nur unwesentlich durch vereinzelte und leicht auszumerzende Fehler in der Ausdrucksweise beeinträchtigt wird. Vor allem aber muß die sachliche, sich von jeder Sensation fernhaltende Schreibweise dieses Buches lobend hervorgehoben werden, wodurch es sich von anderen dieser Art aufs angenehmste unterscheidet. Als einem Zeichen österreichischen Bemühens, den zum Teil verlorenen Anschluß an die Forschungsmethoden des Auslandes wieder zu gewinnen, ist diesem Buch weite Verbreitung zu wünschen.

M. K. Zacherl-Wien.

R. F. Milton and *W. A. Waters*: **Methods of Quantitative Micro-Analysis.** Mit 168 Textabb. VIII, 599 S. London: Edward Arnold & Co. 1949. Geb. s 60/—.

An der Abfassung dieses Buches haben sich neben den angeführten Autoren auch *G. Ingram, J. T. Stock* und *K. M. Wilson* mit wesentlichen

Kapiteln beteiligt. Da es sich um durchwegs erfahrene und namhafte Laboratoriumschemiker handelt, gibt das Buch einen guten Überblick über die derzeit in England üblichen Methoden der quantitativen Mikroanalyse in ihren verschiedenartigen Anwendungsbereichen. Die ökonomischen Vorteile der Analytik mit kleinen Substanzmengen haben besonders während der Jahre des zweiten Weltkrieges dazu beigetragen, diese Verfahren noch mehr als bis dahin in den Vordergrund des Interesses zu rücken und eine große Zahl von Chemikern mit ihrer Ausgestaltung und Vermehrung zu beschäftigen.

Das Buch ist in mehrere Abschnitte gegliedert, die folgende Themen behandeln: Mikrowaagen und allgemeine mikrochemische Technik, Mikroanalyse organischer Verbindungen (Bestimmung der Elemente, Veraschungsverfahren, Molekulargewichtsbestimmung und Bestimmung genereller Gruppen), Maßanalytische Verfahren, Kolorimetrie, elektrochemische Methoden (Potentiometrie, Polarographie, Elektrolyse), Gasanalyse.

Unter den Methoden der Elementaranalyse ist die Schwefelbestimmung von *W. Zimmermann* und das von *Schütze* und *Unterzaucher* entwickelte Verfahren zur Sauerstoffbestimmung zwar dem Prinzip nach besprochen, aber keine ins Einzelne gehende Arbeitsvorschrift und keine Beschreibung der betreffenden Apparaturen gegeben. Da es sich in beiden Fällen um bewährte Fortschritte handelt, ist dies zu bedauern. — Das Aufschließen organischer Substanzen mit Perchlorsäure bietet neben großen Vorteilen immer noch die nicht zu unterschätzende Gefahr explosiver Zersetzung, so daß genauere Angaben erwünscht wären, wie diese Gefahr gebannt werden kann. — Die durch die Angaben von *Pirsch* ermöglichte Erweiterung der Anwendbarkeit der *Rast*schen Molekulargewichtsbestimmung ist leider nicht erwähnt. Auch wäre in diesem Zusammenhang doch auf die Arbeitsweise am *Kofler*schen Heiztisch einzugehen gewesen. — Bei den Verfahren zur Bestimmung genereller Gruppen vermissen wir die Methode von *Soltys* zur Bestimmung von aktivem Wasserstoff, deren Vorteil gegenüber anderen Arten der Verwendung des Reagens von *Grignard* vor allem darin liegt, daß nicht nur das Methanvolumen gemessen, sondern auch der Verbrauch an *Grignard*-Reagens bestimmt werden kann. Damit sind neben aktivem Wasserstoff auch andere reaktionsfähige Gruppen in einem Arbeitsgang mitbestimmbar. — Die Bevorzugung der Acetylbestimmung von *Kuhn* und *Roth* gegenüber der von *Wiesenberger* dürfte vielleicht auf Widerspruch stoßen.

Die Aufnahme der Mikro-Diffusionsanalyse in den Abschnitt über Maßanalyse halten wir für einen großen Vorzug, sind aber der Meinung, daß die außerordentliche Vielseitigkeit der Wasserbestimmung nach *Fischer* noch besser hervorgehoben werden sollte. Unter den zahlreichen Geräten zur Maßanalyse wäre vielleicht auch die sicherlich bewährte *Gorbach*-Bürette anzuführen gewesen.

Breiten Raum nimmt — wie nicht anders zu erwarten — das Kapitel über Kolorimetrie ein, in welchem auch die Nephelometrie und die Fluoreszenzanalyse ausführlich besprochen sind. Die damit gewährte Übersicht über die zahlreichen Möglichkeiten dieser analytischen Methoden ist besonders für Industrielaboratorien und Untersuchungsanstalten von großem Wert.

Die Methoden der elektrochemischen Analyse sind — wohl aus Gründen der relativ hohen Anschaffungskosten — bisher sicherlich nicht in dem ganzen Umfang ihrer Anwendbarkeit erkannt. Es wäre zu wünschen, daß die hier mitgeteilten Verfahren zu weiterer Ausarbeitung anregen. Es genügt in diesem Zusammenhang an die biochemische Bedeutung von Redoxsystemen

oder an die elektrophoretische Untersuchung von Eiweißlösungen zu erinnern.

Die Mikro-Gasanalyse nach dem Prinzip der Volumetrie und der Manometrie findet eine recht gute Darstellung mit kennzeichnenden Beispielen, für deren Anwendung und Anpassung an jeweils auftretende besondere analytische Probleme sich vielfache Möglichkeiten bieten.

Durch die jedem Abschnitt vorangestellten theoretischen Grundlagen überragt das Niveau dieses Buches bei weitem vielfach übliche Laboratoriumsmanuale, ohne deswegen die ausführliche Besprechung von Einzelheiten der Methodik zu versäumen. Auch das mit großer Sorgfalt angelegte Inhaltsverzeichnis dient dazu, das Buch zu einem wertvollen Behelf des Analytikers zu machen; es wird sicherlich auch außerhalb des Ursprungslandes gerne herangezogen werden. *M. K. Zacherl*-Wien.

Sidney Siggia, Ph. D.: **Quantitative Organic Analysis via Functional Groups.** Mit 27 Abb. im Text, 152 S. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1949. Geb. $ 3,—.

Das Buch bringt eine ausführliche und übersichtliche Beschreibung analytischer Methoden zur quantitativen Bestimmung von 21 verschiedenen funktionellen Gruppen organischer Verbindungen mit geringen Substanzmengen (0,01 bis 0,001 Mol); ferner im Anschluß daran Methoden zur quantitativen Trennung von Komponenten in Gemischen. Neben dem Hinweis auf chemische Methoden werden hauptsächlich physikalische Methoden (fraktionierte Destillation, Dialyse, Elektrodialyse, Chromatographie, Elektrophorese) kurz besprochen. Schließlich weist der Autor in den Schlußkapiteln auf die Verwendungsmöglichkeit des Brechungsindexes und der Dichte, der Polarimetrie, der Lichtabsorption für die quantitative Analyse hin und beschreibt ein sehr einfaches Verfahren zur Wägung von niedrig siedenden Flüssigkeiten und Substanzen, deren Dämpfe schädlich sind (z. V. Vinyläther, Äthylenoxyd, rauchende Schwefelsäure u. ähnl.). Bei der Atomgruppenbestimmung verwendet der Autor grundsätzlich nur solche Methoden, die auf der Bestimmung eines sauren oder basischen, eines oxydierenden bzw. reduzierenden Reaktionsproduktes oder auf der volumetrischen Bestimmung eines in der Reaktion entstandenen oder verbrauchten Gases beruhen. Da von den meisten Apparaten auch gute Abbildungen gebracht werden, können die beschriebenen Methoden sicher ohne Benutzung der Originalliteratur nach den gegebenen genauen Vorschriften ausgeführt werden. Das Buch wird besonders den Industrielaboratorien sehr erwünscht sein, wo mit Hilfe der Bestimmung von funktionellen Gruppen in bestimmten Verbindungen laufende Betriebskontrollen durchgeführt werden müssen, auch wenn die zu untersuchenden Substanzen noch keinen 100%igen Reinheitsgrad aufweisen. Der im Forschungslaboratorium arbeitende Chemiker wird jedoch trotzdem bei der Aufklärung der chemischen Natur organischer Verbindungen auf die Durchführung der Elementaranalyse nicht verzichten können.

Der Autor hat die in dem Buch beschriebenen Methoden sorgfältig ausgewählt und erprobt, dabei allerdings die europäische Literatur zum großen Teil nicht berücksichtigt, wodurch einige wertvolle Methoden außer acht gelassen wurden. Jedenfalls wird die Fachwelt diese Zusammenfassung sehr begrüßen. Das Buch kann vor allem für alle Laboratorien, die sich mit der Reinheitsprüfung organischer Verbindungen befassen, bestens empfohlen werden. *H. Lieb*-Graz.

H. Tertsch: **Die Festigkeitserscheinungen der Kristalle.** Mit 219 Textabb. VII, 310 S. Wien: Springer-Verlag, 1949. S 96,–, sfr. 42,–, $ 9,60, DM 32,–.

Von technischer Seite aus wird den Festigkeitseigenschaften der Werkstoffe ein besonderes Augenmerk zugewendet. Hier handelt es sich hauptsächlich um die Erscheinungen an Vielkristallaggregaten. Verfasser will nun diese Probleme rein vom Standpunkt des Mineralogen und Kristallographen aus betrachten und damit den Anteil an den Beobachtungen und Deutungen von dieser Seite der Forschung aus übersichtlich und möglichst vollständig zusammenstellen; dies bringt den bewußten Verzicht auf die Behandlung der Vielkristallprobleme mit sich. Das Buch ist in vier Hauptabschnitte gegliedert: Spaltbarkeit, Kristallplastizität, Härte, Schlag- und Druckfiguren. Für den Chemiker dürfte von besonderem Interesse die sorgfältige Zusammenstellung der zahlreichen, vielfach bestimmten Zwecken angepaßten Härtebestimmungsmethoden einschließlich der neuen Mikrohärtebestimmungsmethoden sein, in welchem Zusammenhang auch die Beziehungen zwischen Härte einerseits, Kristallbau und Bindungscharakter andererseits, und die Abhängigkeit der Härte von der Einbettungsflüssigkeit behandelt und gedeutet werden.

Die zahlreichen Diagramme, Abbildungen und Tabellen erläutern den sorgfältig und kritisch zusammengestellten Text in vortrefflicher Weise. Die Benützung des Buches, das vom Verlag in vorzüglicher Ausstattung herausgebracht wurde, wird durch ein ausführliches Sachverzeichnis erleichtert. Das Literaturverzeichnis umfaßt über 300 Nummern; es liegt an den gegenwärtigen Schwierigkeiten der Unterlagenbeschaffung, daß die Literatur der Kriegs- und Nachkriegsjahre nur in relativ wenigen Fällen berücksichtigt werden konnte. *F. Machatschki*-Wien.

Fritz Vering: **Medizinische Chemie.** Ein Lern- und Hilfsbuch für Mediziner, Physiologen, Biologen, Pharmazeuten, Arbeitsmediziner und Hygieniker. Mit 138 zum Teil farb. Abb. und 390 Tab., XVI, 493 S. Wien: W. Maudrich. 1950. Geb. S 150,—.

Es besteht zweifellos ein Bedürfnis nach einem gediegenen Buch dieser Richtung; denn die meisten Lehrbücher der Chemie beschränken sich nicht auf eine Auswahl dessen, was für den Studierenden der Medizin von Belang ist, oder sie sind Speziallehrbücher etwa der Physiologischen Chemie, der Biochemie u. dgl., berühren also nicht oder kaum das Gebiet der allgemeinen der theoretischen, der analytischen Chemie. Der chemische Unterricht der Mediziner, wie er sich in Österreich und einigen anderen Ländern seit Jahrzehnten als gesondertes Fach bewährt hat, legt Wert auf die Vermittlung gründlicher Kenntnis der chemischen Grundlagen, ohne auf technologische oder sonstige, dem Mediziner fernliegende Spezialgebiete einzugehen. Die Eigenheit der Materie bringt es aber mit sich, besonders im Hinblick auf die mit allen modernen Mitteln betriebene Erforschung und rasch fortschreitende Erkenntnis, daß klares Verständnis physiologisch- und pathologisch-chemischer Vorgänge nur nach Erarbeitung eines wirklich gründlichen und auf breiter Basis ruhenden Allgemeinwissens möglich ist.

Dies dem Mediziner zu erleichtern, hat der Verfasser mit dem vorliegenden, ausdrücklich als „Lern- und Hilfsbuch" bezeichneten Werk offenbar mit erheblichem Aufwand an Arbeit und Mühe versucht. Auf Grund eigener Erfahrung beim Unterricht der Studierenden als Demonstrator und bei der Abhaltung von Kursen wurde besonderer Wert auf anschauliche Darstellung

des zum Teil sicherlich spröden Stoffes gelegt und bewußt auf gewisse Einzelheiten verzichtet. Es muß hervorgehoben werden, daß insbesondere manche bildliche Darstellung didaktisch ausgezeichnet gelungen ist. Tabellarische Übersichten geben in einprägsamer Weise Gesetzmäßigkeiten wieder und helfen somit, die Fülle der Tatsachen zu ordnen.

Dennoch muß gesagt werden, daß mit diesem Buch kein guter Dienst geleistet wurde. Statt Klarheit stiftet es Verwirrung.

Zum Teil wird in dem Bestreben, das visuelle Gedächtnis des Studierenden mit bildlichen Darstellungen anzuregen, viel zu weit gegangen, worunter die Verständlichkeit des Bildes leidet (z. B. S. 81). Zum Teil werden Ausdrücke und Bezeichnungen verwendet, die, aus anderen Wissensgebieten übernommen, nicht ohne Widerspruch akzeptiert werden können, da sie die Gefahr völlig falscher Vorstellungen mit sich bringen, besonders bei dem die Sachlage erstmalig Bedenkenden. So ist z. B. die Bezeichnung einer Base als „Antagonist" einer Säure, oder des Thiosulfats als „Antagonist" des Jods (S. 440) abzulehnen.

Zum Teil werden wichtige Erscheinungen, Gesetzmäßigkeiten, Tatsachen — die durchaus nicht „rechts vom Dezimalpunkt liegen" — gar nicht oder höchst ungenügend erwähnt. Es fehlt Grundsätzliches zur Indikatorwahl in der Azidimetrie, zum Verhalten von Ampholyten in wäßriger Lösung. Der Zwitterionencharakter der Aminosäuren ist nicht nur an sich von größter Bedeutung, sondern konnte gleichzeitig als Paradigma für zahlreiche andere, physiologisch-chemisch höchst bedeutsame Stoffe dienen. Die Definition von Oxydation und Reduktion (S. 132) als Verlust bzw. Gewinn negativer elektrischer Ladung darf nicht umgangen werden, wenn die Biochemie z. B. der Atmungsvorgänge verstanden werden soll. Der Verfasser ist gleich uns der Ansicht, daß „Puffersysteme für die Physiologie des pflanzlichen und tierischen Organismus von größter Bedeutung sind". Er behandelt das Problem der Pufferwirkung jedoch viel zu kurz, ohne überhaupt nur den Versuch einer Erklärung zu machen (S. 72). Ähnliches gilt für andere wichtigste Kapitel, z. B. die hydrolytische Dissoziation oder den p_H-Begriff u. a. — Auch nur eine Erwähnung von Halbacetalen konnten wir nirgends finden. Dem entspricht auch, daß von der Lactolform der Zucker mit Ausnahme einer kommentarlosen Formel der Glucofuranose keine Rede ist, wiewohl wir doch gerade dieser Art der Formulierung Wesentliches für das Verständnis dieser Körperklasse verdanken, ja, ohne sie das Auslangen nicht mehr finden. Allerdings wird auch die dem Rohrzucker eigene glucosidische Bindung (Trehalosebindung) und sein daraus folgendes, vom Maltosetypus abweichendes Verhalten nicht erwähnt. Hierbei handelt es sich u. E. nicht um „Einzelheiten", deren Außerachtlassung damit zu rechtfertigen versucht wird, es sei ein größerer Stoff auf kleinstem Raum zusammengestellt.

Zum Teil sind überholte bzw. veraltete Angaben ohne die nötige Ergänzung durch derzeit gültige Auffassungen und Methoden geblieben. Die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch anodische Oxydation des Wassers sollte gerade in einem österreichischen Lehrbuch neben der älteren Methode der Gewinnung aus Bariumperoxyd nicht fehlen (S. 152). Das Abbauschema nach *Neuberg* (S. 359) für die Aufspaltung der Glucose bei der Gärung kann in seinen Einzelheiten heute nicht mehr als gültig anerkannt werden. Es in einem solchen Lernbuch zu bringen, ist auch dann verfehlt, wenn an anderer Stelle (S. 382) eine unrichtige Darstellung des „Schicksals der Glucose" gegeben wird. — Die Bezeichnung des Eiweißmoleküls als „Aminosäureteppich" (S. 363), wie sie *v. Fürth* gewählt hat, war sicherlich seinerzeit

didaktisch berechtigt, sollte aber heute nicht mehr gebraucht werden. Eine Reihe ausgezeichneter Darstellungen aus dem Gebiet der Eiweißchemie geben wieder, wie sehr sich unsere Vorstellungen hier gewandelt haben. — Das bei der Argentometrie als Indikator verwendete Ferriion führt nicht zur Bildung eines gefärbten Niederschlages von $Fe(CNS)_3$, sondern bildet mit überschüssigen Rhodanidionen das komplexe gefärbte Anion $[Fe(CNS)_6]'''$ ohne auszufallen (S. 71). — Die elektrolytische Zerlegung der Kochsalz*schmelze* ist für die Gewinnung von Natrium von Belang, die Gewinnung des Chlors erfolgt jedoch üblicherweise durch Elektrolyse von Kochsalz*lösungen* (S. 209).

Weiters aber — und darin erblicken wir das vordringlichste Motiv unserer Kritik — finden sich in diesem Buch grundsätzliche Fehler. So geht es keinesfalls an, die Stärke einer Säure oder Base als Funktion ihres Dissoziations*grades* anzusehen (S. 131). Dieser ist eine variable, von der Verdünnung abhängige Größe, worauf an anderer Stelle ausdrücklich hingewiesen wird; die Stärke oder Schwäche einer Säure oder Base ist eine für jede solche Verbindung gegebene, nicht variable Eigenschaft. Ihr zahlenmäßiger Ausdruck ist die Dissoziations*konstante* bzw. deren negativer dekadischer Logarithmus (K bzw. pK). — Das Ionenprodukt des Wassers ist nicht gleichbedeutend mit dessen Dissoziationskonstante, sondern von dieser um zwei Zehnerpotenzen verschieden (S. 69). — Die wenigen Worte über die koordinative Bindung (S. 106) reichen nicht hin, um Angaben, wie die folgende, zu entkräften: „NH_4 = zusammengesetztes, frei existenzfähiges, sehr labiles, basisches Radikal“: gemeint ist offenbar das Ion NH_4^+, das aber weder frei existenzfähig, noch besonders labil, noch basisch ist (S. 191). — Ein ausdrücklich kursiv gesetzter Satz „*C-Ringe mit Doppelbindungen sind nicht ungesättigt*“ widerspricht allen Erfahrungen mit Cyclo-Olefinen (S. 276). — Die für den Mediziner wohl weniger wichtige, aber als Beispiel für moderne technische Prozesse lehrreiche Darstellung von Buna muß, wenn überhaupt, richtig gebracht werden. Erstens ist die Gewinnung von Acetaldehyd aus Acetylen keine Oxydation, sondern eine katalytische Anlagerung von Wasser, und zweitens ist Buna im Gegensatz zu Naturkautschuk kein Polymerisat des Isoprens oder des Dimethylbutadiens, sondern das Butadiens (S. 275). — Ein Ureid als „Harnsäurederivat“ zu bezeichnen (S. 295), mag eine nicht ernst zu nehmende Unachtsamkeit sein, aber die teilweise grob sinnstörenden Druckfehler finden sich leider immer wieder. Irreführend ist auch die Bezeichnung für Alphateilchen beim radioaktiven Zerfall: „++ geladene Heliumkerne (Protonen)“ (S. 79). Die Diktion „Chlorophyll und Hämoglobin sind nur darin verschieden, daß das Eisen im Hämatinskelett des Hämoglobins beim Chlorophyll durch Magnesium ersetzt ist“, weicht so sehr von der Wahrheit ab, daß sie nicht unwidersprochen bleiben kann. Die Verschiedenheit der Sauerstoffbindung im Oxyhämoglobin von der im Methämoglobin oder von der des Kohlenoxyds an den Blutfarbstoff wird völlig übergangen, wiewohl anders doch kaum eine plausible Erklärung der gerade für den Arzt so bedeutsamen, grundverschiedenen Wirkung dieser Substanzen geboten werden kann (S. 367). — Daß die Nomenklatur der Kohlenhydrate nicht nach der C-Anzahl, sondern nach der Anzahl der Sauerstoffatome vorgenommen wird, dürfte nicht außer acht gelassen werden (S. 355). Die auf derselben Seite befindliche Fußnote 2 läßt trotz des Hinweises auf S. 252 (soll wohl heißen 254!) die Gefahr einer Verwechslung von optischer Drehungsrichtung und sterischer Reihe bestehen. — Die Fußnote 2 auf S. 388 verleitet zur Annahme, Reststickstoff sei ein Harnbestandteil und ist im übrigen

unklar. — Beschreibung und bildliche Wiedergabe der Stickstoffbestimmung nach *Dumas* (S. 460) sind unrichtig.

Die hier wahllos und ohne Anspruch auf Vollständigkeit angeführten Mängel geben Anlaß, von einer Empfehlung des Buches an die Studierenden abzusehen. Die von Seiten des Verlages dem Buch gewährte Ausstattung muß anerkannt werden, aber man muß bedauern, daß Autor und Verleger es verabsäumt haben, sich vor Herausgabe dieses Buches sachkundig beraten zu lassen. Es wäre vermeidbar gewesen, daß der Inhalt des Buches seiner äußeren Form nicht restlos gerecht wird. Freilich dürfte auch der hohe Preis für Studierende kaum erschwinglich und einer weiteren Verbreitung des Werkes hinderlich sein. *M. K. Zacherl*-Wien.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie.

Freitag, den 4. November 1949, fand im großen Hörsaal des Institutes für organische und pharmazeutische Chemie der Universität Graz die III. ordentliche Hauptversammlung der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie statt.

Nach Eröffnung der Sitzung und Begrüßung der zahlreich erschienenen Mitglieder und Gäste durch den Präsidenten der Gesellschaft Prof. Dr. *H. Lieb* erteilte derselbe dem Vortragenden für den wissenschaftlichen Teil der Hauptversammlung, Priv.-Doz. Dr. *E. Wiesenberger* das Wort. In einem interessanten und mit gut gelungenen Demonstrationen ausgeschmückten Vortrag sprach Doz. Dr. *Wiesenberger* über

Das Problem der Acetylgruppenbestimmung.

In einer allgemeinen Betrachtung wurden zunächst die Schwierigkeiten der Methodik und deren Ursachen erörtert.

Diese sind im wesentlichen im unterschiedlichen Verhalten der Acetylderivate bzw. ihrer Verseifungsprodukte zu suchen. Die Störungen, die durch *äußere* Einwirkungen sowie durch *mangelhafte* Destillationsbedingungen der Essigsäure bewirkt werden, lassen sich durch eine zweckentsprechende apparative Anordnung beheben. Dem störenden Einfluß der Kohlensäure bei der Titration der Essigsäure kann man entweder durch ihre Fernhaltung apparativ begegnen oder durch Auskochen des zu titrierenden Essigsäuredestillates.

Mit Hilfe von organischen Basenaustauschern (Wofatit K) wurden aus Natriumacetatlösungen bekannter Konzentration die äquivalenten Mengen an Essigsäure erhalten. An Hand dieser Essigsäurelösungen, deren Konzentrationen den Verhältnissen einer Mikroacetylbestimmung entsprechen, wurde die Zeit ermittelt, die zur restlosen Entfernung der Kohlensäure durch Auskochen erforderlich ist. Danach kann das Essigsäuredestillat bis zu 40 Sekunden gekocht werden, ohne daß Essigsäureverluste eintreten. Zur Entfernung der Kohlensäure genügt jedoch eine Kochdauer von 15 bis 20 Sekunden.

In einer kurzen historischen Schilderung wurden an Hand von Lichtbildern Apparaturen gezeigt, die an der Entwicklung der Mikroacetylgruppenbestimmung maßgeblichen Anteil haben. Darunter verdient das Verfahren von *K. Freudenberg* besondere Beachtung, das auf der gleichzeitigen Verseifung und Veresterung durch eine alkoholische Lösung von p-Toluolsulfo-

säure beruht. Selbst bei Substanzen aus der empfindlichen Gruppe der Kohlenhydratverbindungen sind die Ergebnisse ausgezeichnet und die Methode ist infolge des großen Lösungsvermögens des p-Toluolsulfosäure-Alkoholgemisches weitgehend anwendbar. Die vom Vortragenden nach diesem Prinzip entwickelte Apparatur zur Ausführung der Bestimmung im Mikromaßstab wurde im Lichtbild gezeigt und die Arbeitsweise erläutert. Zur Abkürzung der Verseifungszeit des Essigsäureesters ist an Stelle der ursprünglich verwendeten 1/50 n NaOH eine 1/2 n Natronlauge verwendbar. Die Essigsäure wird im Anschluß an die Verseifung durch Filtration der alkalischen Lösung durch eine Säule von Wofatit K in Freiheit gesetzt und kann mit 1/100 n Natronlauge titriert werden. Man erreicht so eine Abkürzung der Verseifungszeit von 1 Stunde auf 10 Minuten.

In der Folge wurde dann die Apparatur von *R. Kuhn* und *H. Roth* und ihre Arbeitsweise einer kritischen Betrachtung unterzogen. Nach den Erfahrungen des Redners sowie auch anderer Fachkollegen sind bei dieser Anordnung die Voraussetzungen für eine einwandfreie Destillation der Essigsäure nicht gegeben. Daher gelingt nach der Vorschrift der Autoren die Destillation nicht, abgesehen davon, daß die Titration der Essigsäure in mehr als einem Destillat für eine mikrochemische Methode nicht geeignet ist.

Die Arbeitsvorschrift zur Ausführung des Chromsäureoxydationsverfahrens nach *R. Kuhn* und *F. L'Orsa* entspricht außerdem nicht mikrochemischen Verhältnissen.

Die vom Vortragenden entwickelte und im Lichtbild vorgeführte Apparatur schließt die Fehlerquellen der *Kuhn-Roth*schen Anordnung unter Wahrung ihrer Vorteile aus. Die einfache Arbeitsweise wurde demonstriert. Weitere Versuche zur allgemeinen Anwendbarkeit der Apparatur sowie auch zur gleichzeitigen Ausführung des *Freudenberg*schen Verfahrens sind vorgesehen.

Nach einer lebhaften Diskussion schloß Präsident *Lieb* den wissenschaftlichen Teil und eröffnete die Geschäftssitzung der Gesellschaft mit einem Bericht über den Stand der Vorbereitungen zur Abhaltung des I. Internationalen Mikrochemischen Kongresses. Unter anderem konnte er über die bereits eingelaufenen Antworten verschiedener Anfragen berichten, so auch über die Vortragszusagen führender Mikrochemiker.

Nach den Berichten des Kassiers (Dr. *R. Kunze*) und des Sekretärs der Gesellschaft (Doz. Dr. *H. Malissa*), welche die fortschreitende Aufwärtsentwicklung der Gesellschaft hervorheben konnten, brachte der Senior, Dekan Prof. Dr. *G. Jantsch*, den aus verschiedenen Zuschriften aus den Kreisen der Gesellschaft zusammengestellten Wahlvorschlag zur Neuwahl des Vorstandes, welcher nach Einbeziehung von zwei weiteren Beisitzern, Priv.-Doz. Dr. *E. Wiesenberger*, Universität Graz, und Dr. *W. Bacher*, Veitscher Magnesitwerke A.-G., einstimmig angenommen wurde.

Der Vorstand der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie für die zweite Funktionsperiode setzt sich demnach wie folgt zusammen:

Präsident: Prof. Dr. *H. Lieb*, Graz.
I. Vizepräsident: Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach*, Graz.
II. Vizepräsident: Prof. Dr. *M. K. Zacherl*, Wien.
Beisitzer: Dr. *W. Bacher*, Prof. Dr. *G. Jantsch*,
Prof. Dr. *R. Fischer*, Prof. Dr. *O. Kratky*,
Prof. Dr. *F. Hecht*, Prof. Dr. *Schwarz-Bergkampf*,
Dr. Ing. *C. Swoboda*,
Priv.-Doz. Dr. *E. Wiesenberger*.
Sekretär und Schriftführer: Priv.-Doz. Dr. Ing. *H. Malissa*.

Stellvertreter: Dipl. Ing. *H. Spitzy*.
Kassier: Dipl. Ing. *H. Winkler*.
Bibliothek und Sonderverwendung: Dr. *F. Pilch*.
Revisoren: Doz. Dr. *N. Rößler* und Dr. *K. Stundl*.

Der wiedergewählte Präsident Prof. Dr. *H. Lieb* ersuchte nochmals alle Mitglieder, den vom 2. bis 6. Juli 1950 in Graz stattfindenden I. Internationalen Mikrochemischen Congress nach besten Kräften zu unterstützen, damit das große Vorhaben gut gelinge.

Am 30. Januar 1950 fand eine Versammlung statt, zu deren Beginn der Präsident der Gesellschaft des vor 10 Jahren, am 22. Januar 1940, verstorbenen Hofrates Professor Dr. *Friedrich Emich* gedachte. Die Anwesenden ehrten das Andenken dieses bedeutenden Forschers.

Sodann sprach als Gast der Gesellschaft Herr Professor Dr. *Ernest Kahane*, Direktor des Laboratoire de Microanalyse organique du Centre Nationale de la Recherche scientifique, Paris, über die Anwendungsmöglichkeiten der Überchlorsäure auf anorganischem und organischem Gebiet, die dabei auftretenden Gefahren und deren Vermeidung. Die Ausführungen des Vortragenden wurden von den sehr zahlreichen Zuhörern mit größtem Interesse aufgenommen. Nach dem Vortrag fand eine lebhafte Diskussion statt.

H. Malissa, Sekretär.

I. Internationaler Mikrochemischer Congress.

2.—6. Juli 1950 in Graz/Österreich.

Die Vorbereitungen zum I. Internationalen Mikrochemischen Congress sind im besten Gange. Bis jetzt haben sich, wie die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie mit Genugtuung mitteilen kann, Teilnehmer aus folgenden 18 Staaten der Erde angemeldet:

Ägypten, Belgien, Brasilien, Dänemark, Deutschland, England, Finnland, Frankreich, Griechenland, Italien, Polen, Schweden, Schweiz, Tschechoslowakei, Türkei, U. S. A., Vatikan, Österreich.

Außer sehr interessanten und wichtigen Vorträgen auf dem Gesamtgebiete der Mikrochemie und deren Randgebieten haben sich bereits Firmen aus Deutschland, Schweden, der Schweiz und Österreich angemeldet, um Apparate, Waagen und Bücher bei der gleichzeitig stattfindenden Ausstellung zu zeigen.

Alle Teilnehmer werden Ende Februar 1950 in Form eines Mitteilungsblattes vom Stande der Anmeldungen, Vorträge usw. unterrichtet werden. Die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie erlaubt sich nochmals das Ersuchen auszusprechen, die Vorberichte von Vorträgen in Form von Zusammenfassungen (zirka $1\frac{1}{2}$ bis 1 Schreibmaschinseite) ehebaldigst, spätestens aber bis 15. Mai 1950 an das Sekretariat: Graz, Schlögelgasse 9, zu senden, damit die rechtzeitige Drucklegung derselben gewährleistet ist. Die Vorberichte können in den Congress-Sprachen, also in englischer, französischer, russischer, italienischer oder deutscher Sprache, abgefaßt sein.

Wir erlauben uns, den Interessenten die bisherige Liste unserer Vertreter in den einzelnen Ländern zur Kenntnis zu bringen:

Ägypten: Prof. Dr. *B. Flaschenträger*, 36 Route d'Abukir Bulkley, Alexandrien.

Belgien: Mlle. *Alice Lacourt*, Dr., Université Libre de Bruxelles, 50, Avenue F.-D. Roosevelt.

Brasilien und Südamerika: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Rio de Janeiro, Avenida Pasteur.

Dänemark: Prof. Dr. *Stig Veibel*, Kopenhagen, Solgade 83.

Deutschland: Dr. *Ernst Abrahamczik*, BASF Ludwigshafen/Rhein, Werk Oppau.

England: Prof. Dr. *Ronald Belcher*, University of Birmingham, Edgbaston Birmingham 15.

Finnland: Prof. Dr.-Ing. *H. Grubitsch*, Helsinki, Teknillinen Korkeakaulu.

Frankreich: Prof. Dr. *Clément Duval*, Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie, Paris 5, Rue Victor Cousin.

Griechenland: Dr. *Georgios Skalos*, Athen, Marnisstraße 30.

Italien: Dr. Ing. *Federico Pavelka*, Firenze, Via delle Forbici 38.

Jugoslawien: Prof. Dr. *B. Težak*, Chemisches Institut der technischen Fakultät Zagreb.

Polen: Prof. Dr. *J. Janicki*, Poznań, ul. Golecińska 13.

Schweiz: Prof. Dr. *P.-E. Wenger*, Université de Genève.

Schweden: Dr. *W. Kirsten*, Med. Kem. Inst., Uppsala Universitet.

Sowjet-Union: Akademie der Wissenschaften, CCCR, Moskau.

Tschechoslowakei: Prof. Dr. *J. Heyrovský*, Karlova Universita, Praha II, Albertov 2030.

Türkei: Prof. Dr. *F. Arndt*, Muallim Naci Caddesi 118, Ortaköy, Istanbul.

Vatikan: Prof. Dr. *A. Gatterer*, Vatikan, Castell Gandolfo.

Vereinigte Staaten von Amerika: Prof. Dr. *A. A. Benedetti-Pichler*, Queens College, Flushing, N.-Y.

Der Congress steht unter dem Ehrenschutz folgender Persönlichkeiten, der Herren

Bundeskanzler Dr. h. c. Ing. *Leopold Figl*,
Vizekanzler Dr. *Adolf Schärf*,
Bundesminister für Unterricht Dr. *Felix Hurdes*,
Bundesminister für auswärtige Angelegenheiten Dr. *Karl Gruber*,
Bundesminister für Handel und Wiederaufbau Dr. *Ernst Kolb*,
Bundesminister für Finanzen Dr. *Eugen Margaretha*,
Bundesminister für Verkehr und verstaatlichte Betriebe Ing. *Karl Waldbrunner*,
Landeshauptmann für Steiermark *Josef Krainer*,
Landeshauptmannstellvertreter Dr. h. c. *Reinhard Machold*,

Landeshauptmannstellvertreter Dipl.-Ing. *Tobias Udier*,
Bürgermeister der Landeshauptstadt Graz Prof. Dr. *Eduard Speck*.

Dem Ehrenkomitee aus Wissenschaft und Industrie gehören namhafte Vertreter des öffentlichen Lebens Österreichs an.

Folgendes Tagesprogramm ist vorgesehen:

Sonntag: 2. Juli 1950

15 Uhr 30: Eröffnung der Ausstellung mikrochemischer Arbeitsgeräte und Literatur, Meerscheinschlößl, Mozartgasse.
18 Uhr: Feierliche Benennung des *Emich*-Platzls: Schloßberg, Graz.
20 Uhr: Begrüßungsabend: Silbersaal im Hotel Steirerhof.

Montag, 3. Juli 1950

9 Uhr 30: Festakt. Eröffnung des I. Internationalen Mikrochemischen Congresses, Gedenkfeierlichkeiten und Ehrungen.
14 Uhr 30 bis 18 Uhr: *Vorträge und Diskussionen.*
20 Uhr: Empfang durch den Bürgermeister der Landeshauptstadt Graz Prof. Dr. *E. Speck.*

Dienstag: 4. Juli 1950

8 Uhr 30 und 14 Uhr 30 bis 18 Uhr: *Vorträge und Diskussionen.*
20 Uhr: Geselliger Abend: Hilmteich.

Mittwoch: 5. Juli 1950

8 Uhr 30 und 14 Uhr 30 bis 18 Uhr: *Vorträge und Diskussionen.*
Ab 15 Uhr: Vorbesprechungen des Internationalen Ausschusses:
a) für Definitionen und Methoden,
b) für Normen und Apparate.

Donnerstag: 6. Juli 1950

8 Uhr 30 und 14 Uhr 30 bis 16 Uhr: *Vorträge und Diskussionen.*
16 Uhr bis 18 Uhr: Sitzung des Internationalen Ausschusses:
a) für Definitionen und Methoden,
b) Normen und Apparate,
c) Vorbesprechungen zur eventuellen Gründung einer internationalen mikrochemischen Gesellschaft.
Abschluß der Tagung.
20 Uhr: Empfang beim Landeshauptmann für Steiermark, Burg, Graz.

Für Damen und Nichtteilnehmer an den wissenschaftlichen Veranstaltungen ist ein Programm vorgesehen, das den Congressteilnehmern die landschaftlichen und kulturellen Schönheiten unseres Landes näherbringen soll.

Auskünfte, Anmeldungen usw. bis einschließlich Samstag 1. Juli 1950 12 Uhr sind an das Sekretariat des Congresses Graz, Schlögelgasse 9, Telefon 62-68, zu richten.

Von diesem Zeitpunkt an befinden sich die Geschäftsstellen:

1. Hauptbahnhof Graz, ab Samstag den 1. Juli 1950 bis 4. Juli 1950 durchlaufend.
2. Landesreisebüro Herrengasse 16 (Landhaus):
   am Samstag den 1. Juli 1950 von 12 bis 23 Uhr,
   am Sonntag den 2. Juli 1950 von 8 bis 23 Uhr,
   am Montag den 3. Juli 1950 von 8 bis 23 Uhr,
   am Dienstag den 4. Juli 1950 bis
   Donnerstag den 6. Juli 1950 von 8 bis 18 Uhr durchlaufend.
3. Chemisches Institut der Universität, Universitätsplatz 1, ab Montag den 3. Juli 1950, 8 Uhr, während der Vortragszeiten.
4. Sekretariat Schlögelgasse 9, ab 1. Juli bis 6. Juli von 8 bis 20 Uhr.

Einreise:

Amerikanische, englische, französische und russische Staatsangehörige benötigen zur Einreise nach Österreich das Military Permit. Das Military Permit der drei westlichen Länder berechtigt zur Einreise in die amerikanische, englische und französische Besatzungszone Österreichs (Steiermark mit Graz: englische Besatzungszone). Das Military Permit der russischen Besatzungsmacht berechtigt nur zur Einreise in die russische Besatzungszone Österreichs.

Amerikanische, englische und französische Staatsbürger, die nach Wien reisen wollen, müssen im Besitz einer "Gray Card" sein, welche durch die Alliierten Permit-Offiziere im betreffenden Land erhältlich ist.

Alle anderen Staatsangehörigen mit Ausnahme von Deutschland, Japan, Staatenlose und D. P.s, erhalten das Einreisevisum bei der Österreichischen Gesandtschaft oder den Konsulaten in den Ländern ihres Wohnsitzes. Die Vertretungen Österreichs im Ausland werden für die klaglose und rasche Durchführung der Visaformalitäten Sorge tragen.

Wegen der Einreisebestimmungen für deutsche Staatsangehörige folgen noch weitere Mitteilungen.

Devisenbestimmungen.

Zahlungsmittel in fremder Währung können unter Berücksichtigung der Devisenbestimmungen des Auslandes unbegrenzt mitgenommen werden, müssen jedoch beim Überschreiten der Grenze dem Zollorgan zwecks Ausstellung einer Einfuhrbestätigung angegeben werden. Innerhalb von 3 Monaten können diese fremden Zahlungsmittel oder ihr Gegenwert in anderen Fremdwährungen bis zu der in der Grenzbestätigung

vermerkten Höhe wieder ausgeführt werden. Im Ausland ausgestellte Reisetravellerschecks, Creditbriefe, Accreditive können wieder ausgeführt werden.

Österreichisches Papiergeld und Münzen aus unedlem Metall können bis insgesamt S 1000,— ein- und ausgeführt werden.

Travellerschecks

werden durch unsere Geschäftsstelle, Landesreisebüro Herrengasse 16, durch Bankinstitute, in den größeren Reisebüros und am Bahnschalter aller größeren Bahnhöfe eingelöst. Die Umwechslung wird in den Paß eingetragen.

Reisegepäck.

Gegenstände, welche zum persönlichen Gebrauch des Touristen bestimmt sind, wie Reiseschreibmaschinen, Kameras, Filmmaterial, Sportausrüstungen usw., sowie Reiseproviant, unterliegen nicht der Verzollung. Weiters können 150 Zigaretten oder 30 Zigarren oder 150 g Rauchtabak zollfrei eingeführt werden.

Autotourismus: Einreise.

Automobilisten benötigen zur Einreise nach Österreich zusätzlich:

1. Triptyk oder Carnet oder 10-Tage-Vormerkschein (letzterer kann an den Grenzstellen behoben werden).
2. Internationaler Führerschein.
3. Internationaler Zulassungsschein.
4. Internationales Kennzeichen.
5. Für Automobilisten sind besondere Ausgabestellen für Benzingutscheine vorgesehen.

Unterbringungs- und Aufenthaltskosten.

1. Hotelanweisungen und Gutscheine werden ausschließlich im Landesreisebüro, Herrengasse 16, ausgegeben, woselbst der Geldwechsel und der Kauf der Rückfahrkarten auch für das gesamte Ausland vorgenommen werden kann.

2. Die Preise für Unterkunft und Frühstück in den Hotels ersten Ranges stellen sich für eine Person auf täglich S 35,—, in den Hotels zweiter Klasse auf S 25,—.

3. Als Richtpreis für je ein Mittag- oder Abendessen kann zirka S 15,— angenommen werden.

4. Die Mahlzeiten außer dem Frühstück können nach freier Lokalwahl eingenommen werden.

5. Somit betragen die Kosten für Nächtigung, Frühstück, Teilnehmergebühr, einen Theater- oder Konzertbesuch je eine Person für den gesamten Congress im

Hotel I. Ranges	Hotel II. Ranges
ö. S. 230,—,	ö. S. 160,—.

6. Bei Bezahlung in ausländischer Währung betragen die Gesamtaufenthaltskosten (einschließlich Mittag- und Abendessen) für den gesamten Congress je eine Person im

Hotel I. Ranges:		Hotel II. Ranges:	
zirka amerikanische Dollar	16,—	zirka amerikanische Dollar	12,—
englische Pfund	6/–/–	englische Pfund	4/10/–
Schweizer Franken	67,—	Schweizer Franken	50,—
Holländische Gulden	62,—	Holländische Gulden	46,—
Belgische Francs	800,—	Belgische Francs	600,—
Schwedische Kronen	85,—	Schwedische Kronen	65,—

7. Diejenigen ausländischen Teilnehmer, welche Mahlzeiten privat einnehmen wollen, haben nur die Nächtigung mit Frühstück und die sonstigen Auslagen zu tragen.

8. Für Devisenausländer können auf Wunsch auch Arangements mit Unterkunft einschließlich voller Verpflegung getroffen werden (Richtpreise hiezu unter Punkt 6).

9. Für die Bestellung der Zimmer werden an die bisher angemeldeten Congressteilnehmer Anmeldungskarten zusammen mit dem vorläufigen Programm ausgesandt.

Für Studenten wird voraussichtlich die Nächtigung in Heimen möglich sein. Diesbezügliche Verhandlungen sind im Gange.

10. Die Teilnehmergebühr *allein* beträgt (ohne Nächtigung usw.) S 35,—, bzw. für Studenten S 5,—.

11. Interessenten, welche bisher noch keine Unterlagen zu dem Congress erhalten haben, wenden sich an das Büro:

Graz, Schlögelgasse 9 (Österreich).

Gleichzeitig oder anschließend an den I. Internationalen Mikrochemischen Congress finden folgende Veranstaltungen statt:

Grazer Festspielwoche	1. bis 11. Juli 1950.
Österreichisches Sängerbundfest, Graz	14. bis 16. Juli 1950.
Bruckner-Festtage, Linz-St. Florian	Mitte Juli 1950.
Bregenzer Festspiele	22. Juli bis 10. August 1950.
Salzburger Festspiele	27. Juli bis 31. August 1950.

Der Ausschuß erlaubt sich nochmals, zum I. Internationalen Mikrochemischen Congress in Graz (Österreich) für die Zeit vom 2. bis 6. Juli 1950 herzlichst einzuladen.

H. Lieb, G. Gorbach, M. K. Zacherl, R. Strebinger, G. Jantsch, R. Fischer, G. F. Hüttig, E. Schwarz-Bergkampf, F. Hecht, E. Wiesenberger, M. Hradetzky, M. Malissa, H. Spitzy.

Am 22. Januar 1950 jährte sich zum 10. Male der Todestag von Hofrat Professor Dr. *Friedrich Emich*. Eine Würdigung dieses hervorragenden Gelehrten zu diesem Anlaß wird aus berufener Feder gelegentlich des im Juli d. J. in Graz stattfindenden 1. Internationalen Mikrochemischen Kongresses in dieser Zeitschrift erscheinen.

Die Schriftleitung.

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie	
Arch. Physiol.	Archiv für Physiologie	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi, Mineral. Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	
Atti r. accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société de chimie de France	
CaEN	Chemical and Engineering News	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	

J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London
J. Clin. Investigation	Journal of Clinical Investigation
J. phys. chim.	Journal de physique et de chimie
J. Physical Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Pysikal. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proceed. Royal Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Trans. Royal. Soc. London	Transactions of the Royal Society of London
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.